

Reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise és redukciója

doktori (Ph.D.) értekezés

Nagy Tibor
okleveles vegyész



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető:
Inzelt György egyetemi tanár

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Programvezető:
Surján Péter egyetemi tanár

ELTE TTK Kémia Intézet Reakciókinetikai Laboratórium

Témavezető:
Turányi Tamás egyetemi tanár

Budapest, 2009

Tartalom

Köszönetnyilvánítás	4
1.Bevezetés	5
2.Irodalmi áttekintés	7
2.1.Reakciókinetikai paraméterek bizonytalansága	7
2.2.Reakciómechanizmusok redukciója	12
2.3.Reakciókinetikai modellek időskála-analízise	19
3.Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalansága	22
3.1.A sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggése	22
3.1.1.Az (A, n, E) háromparaméteres Arrhenius-féle egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése	22
3.1.2.Az (A) egyparaméteres állandó egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése	24
3.1.3.A (A, E) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése	24
3.1.4.Az (A, n) kétparaméteres hatványegyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése	27
3.2.Az $\ln k$ hőmérsékletfüggő eloszlásfüggvényének származtatása az Arrhenius-féle paraméterek együttes eloszlásfüggvényéből	27
3.3.Különböző hőmérsékleteken vett sebességi együtthatók összefüggősége	28
3.4.Normalis eloszlás feltételezése	30
3.5.Az Arrhenius-féle paraméterek normális együttes valószínűségi sűrűségfüggvények meghatározása az adatbázisokban található bizonytalansági adatok alapján	32
3.6.Az együttes valószínűségi sűrűségfüggvény értelmezése szinguláris kovariancia mátrix esetén	34
3.6.1. Általános tárgyalás	34
3.6.2. Szinguláris kétparaméteres eset: $r_{an} = \pm 1$, $r_{ae} = \pm 1$	36
3.6.3. Szinguláris háromparaméteres eset: $r_{an} = \pm 1$ vagy $r_{ae} = \pm 1$ vagy $r_{ne} = \pm 1$	37
3.6.4. Szinguláris háromparaméteres eset: $r_{an}r_{ae}r_{ne} = 1$	38
3.7.Példák az Arrhenius-paraméterek normális együttes valószínűségi sűrűségfüggvényeinek meghatározására az adatbázisokban található bizonytalansági adatok alapján	38
1. példa: (A, ε) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet	39
2. példa: (A, n) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet	42
3. példa: (A) egyparaméteres „Arrhenius-féle” egyenlet	42
4. példa: (A, n, ε) egyparaméteres Arrhenius-féle egyenlet	44
5. példa: (A, ε) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet, JPL-típusú bizonytalanság	45
4.Reakciómechanizmusok redukciója a szimulációs hiba minimalizálásával	47
4.1.Hibafüggvények	47
4.2.Anyagfajták eltávolítása szimulációs hiba minimalizálásán alapuló konnektivitási módszerrel (SEM-CM)	48
4.2.1.Kiegészítő készlet, élő anyagfajta, konzisztens mechanizmus	48
4.2.2.A SEM-CM eljárás	49
4.2.3.Kezdőlépés (i)	50
4.2.4.Kiegészítő készletek azonosítása (ii)	50

4.2.5.A kiegészítő készletek rangsorolása (iii)	50
4.2.6.Kiterjesztett komplementer készletek létrehozása (iv).....	52
4.2.7.Konzisztens redukált mechanizmusok létrehozása (v).....	52
4.2.8.Szimulációk és hibaadatbázis felépítése (vi)	53
4.2.9.Új ciklus kezdése (vii)	53
4.2.10.Új eljárás indítása megnövelt mélységgel (viii).....	54
4.3.Reakciók eltávolítása a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló PCAF módszerrel (SEM-PCAF)	55
4.3.1.A felesleges reakciók azonosítása (i)	55
4.3.2.Leggyorsabban szimulálható kis hibájú mechanizmus megkeresése (ii).....	56
4.4.Mechanizmus redukciós példa: gázfázisú kémia a szilárd-oxid üzemanyagcellákban	56
5.Reakciókinetikai modellek időskála-analízise	70
5.1.Koncentráció perturbáció.....	70
5.2.Az időfejlesztő mátrix felbontása saját-módusokra.....	71
5.3.A diagonalizálható Jacobi-féle mátrix esete.....	73
5.4.A valós módusok értelmezése az általános esetben	74
5.5.Komplex módusok értelmezése általános esetben.....	74
5.6.A megközelítés alkalmazása időskálák becslésére	75
5.7.Példarendszer.....	76
6.Összefoglalás.....	79
7.Függelék	83
7.1.Többváltozós normális eloszlás	83
8.Irodalomjegyzék	85
KIVONAT	88
ABSTRACT	89

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni szüleimnek, bátyámnak és megboldogult nagyszüleimnek, hogy szerető gondoskodással neveltek fel és támogattak tanulmányaimban. Feleségemnek a sok szeretetért, türelemért és hogy Levente gyermekemmel megajándékozott. Szeretném megköszönni apósomnak és anyósomnak a mindennapi élet során nyújtott sok segítséget.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Turányi Tamásnak, hogy emberileg és szakmailag is mellettem állt. Végig hitt bennem és támogatott munkámban, segített gondolataim kidolgozásában és megfogalmazásában. Szeretnék köszönetet mondani Zsély István Gyulának a gyümölcsöző szakmai együttműködésért.

Köszönetet mondok Dr. Tóth Jánosnak, Dr. Haszpra Lászlónak, és Prof. Alison S. Tomlinnak, hogy szakmai tanácsaikkal segítették munkámat. Szeretném megköszönni Prof. Michael J. Pillingnek szakmai segítségét, és hogy lehetővé tette, hogy a Leeds Egyetemen *MChem.* diplomát szerezzek. Köszönöm Kovács Tamásnak, Lagzi István Lászlónak, Perger Tamásnak, Zádor Juditnak, Pál Ildikónak és Chris Besternek, hogy szakmai kiválóságukkal ösztönzőleg hatottak munkámra és barátságukkal kellemes légkört teremtettek hozzá.

1. Bevezetés

Az összetett reakciómechanizmusok számítógépes szimulációja lehetővé teszi, hogy a reakciókinetikai ismereteket felhasználják vegyipari, energetikai, és környezetvédelmi problémák megoldására. Legalább ilyen lényeges, hogy a szimulációk eredményei új, más úton el nem érhető kémiai ismereteket adhatnak. Mindkét esetben alapvető fontosságú, hogy megtudjuk, mennyire megbízhatók a kapott számítási eredmények. Egy mechanizmus lehet pontatlan azért, mert lényeges reakciólépések hiányoznak belőle, és azért is, mert minden fontos reakciólépés szerepel ugyan benne, de az alkalmazott paraméterek nem pontosak. Az nehezen jósolható meg, hogyan változna meg a modell eredménye, ha további – jelenleg nem ismert – reakciólépéseket is bevennénk a mechanizmusba. Bizonytalanságanalízissel vizsgálható azonban, hogy mi a következménye annak, ha a felhasznált paramétereket nem ismerjük pontosan.

A szakirodalomban fellelhető troposzférakémiai és égéskémiai rendszerek bizonytalanságanalízis vizsgálatai során szinte kivétel nélkül - kellő információk hiányában – feltételezik, hogy a kinetikai modellek paramétereinek valószínűségi sűrűségfüggvényei függetlenek. A bizonytalanságanalízissel vizsgált reakciókinetikai rendszerek modellparaméterei azonban valószínűségi sűrűségfüggvények, így az együttes valószínűségi sűrűségfüggvényükre van szükség a vizsgálatukhoz. Az első lépés ebbe az irányba a kémiai reakciók sebességi együtthatói Arrhenius-féle paramétereinek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének előállítása. Ezzel a témával foglalkozik értekezésem első része.

A gázkinetika fejlődésének egyik következménye, hogy a szénhidrogének és más szerves vegyületek égését leíró reakciómechanizmusok egyre nagyobbá válnak. Különösen az alacsony hőmérsékletű égést és gyulladást leíró modellek igényelnek olyan mechanizmusokat, amelyek több száz, sőt akár több ezer anyagfajtát és több tízezer reakciót tartalmaznak. Majd nem minden, az irodalomban közölt részletes reakciómechanizmus tartalmaz felesleges anyagfajtákat és reakciókat [1]. Ennek egyik oka, hogy a mechanizmusok összeállítói a biztonság kedvéért olyan anyagfajtákat és reakciókat is bevesznek a mechanizmusba, amelyek fontossága nem bizonyított. Másrészt a részletes mechanizmusokat általában körülmények széles tartományán tesztelik, de rendszerint csak egy szűk tartományban alkalmazzák, ebben a szűkebb tartományban pedig csak az anyagfajták és reakciók egy részére van szükség.

A reakciómechanizmust rendszerint egy összetett modell részeként alkalmazzák (pl. csőreaktor, lamináris láng vagy jólkevert reaktor). A reakciókinetikai szimulációkban a megoldást térben illetve időben kiválasztott pontokban határozzák meg. Például a nulla-dimenziós nem-

stacionárius problémáknál számos időpontot, míg stacionárius térbeli problémáknál térbeli pontokat választanak. A mechanizmusredukció célja, hogy az összetett modellre csaknem azonos megoldást kapjunk ezekben a pontokban egy kisebb mechanizmus használatával. Értekezésem második felében a mechanizmusredukció problémakörének két részterületén számolok be eredményekről.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Reakciókinetikai paraméterek bizonytalansága

A bizonytalanságanalízis általános feladata, hogy a modell paramétereinek (\mathbf{p} vektor) együttes valószínűségi sűrűségfüggvénye ($evsf$) ismeretében meghatározzuk a modell szimulációs eredményeinek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényét. A lokális bizonytalanságanalízis azt vizsgálja, hogy mekkora a paraméterek névleges értékük körüli szűk tartományban történő megváltoztatásának hatása a modell eredményére. Ez nemlineáris modellek esetén csak akkor ad pontos eredményt, ha a vizsgált paraméterek bizonytalansága kicsi, mert csak ekkor terjed tovább a változás jó közelítéssel lineárisan a modell eredményére. A globális bizonytalanságanalízis vizsgálatának tárgya, hogy mekkora a modellparaméterek változtatásának hatása a modell eredményeire a lehetséges értékeik teljes tartományában. Módszerei bonyolultabb programokat és sokkal több számítógép-időt igényelnek, de tetszőleges paraméterbizonytalanság hatását képesek felmérni. Számos módszer létezik a globális bizonytalanságanalízisre, így például a Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST), a Sobol-indexek módszere, és a Monte-Carlo-analízis. A felsorolt módszerek leírása és jellemzése megtalálható egy nemrégiben megjelent monográfiában [2].

A Monte-Carlo-módszert már több esetben alkalmazták a légkörkémiában és égési reakciók kinetikájának vizsgálatában. A Monte-Carlo-módszer lényege, hogy sok, jellemzően több tízezer paraméterkészletet jelölnek ki véletlenszerűen a modell paramétereinek $evsf$ -ének megfelelően. A szimulációkat végrehajtják minden egyes paraméterkészlettel, és statisztikai módszerekkel jellemzik a modell eredményeit. A Monte-Carlo-módszer előnye, hogy a szimulációk számának növelésével a módszer pontossága tetszés szerint növelhető, és a módszer alkalmazható akkor is, ha a paraméterek bizonytalansága nagy és azok erősen korreláltak. A módszer hátránya, hogy az egyes paraméterek hatására csak korlátozott mértékben kapunk információt.

A Monte-Carlo-módszer egy továbbfejlesztett változata a latin-hiperkocka elrendezésű mintavételt alkalmazza a paraméterkészletek kiválasztására. Ennél a mintavételi eljárásnál minden paraméter tartományát egyenlő valószínűségű sávokra osztják fel. Ezek után a paraméterkészleteket az $evsf$ alapján véletlenszerűen választják ki, azzal a megkötéssel, hogy egy sávból egyszer választanak ki paraméterértéket. Ez az eljárás biztosítja, hogy ne sorsoljunk ki

egymáshoz közeli paraméterkészleteket, így viszonylag kevés szimuláció esetén is hatékonyan vizsgáljuk a modell viselkedését az egész paraméterterben.

Reakciókinetikai rendszerek sebességi paramétereit mindig csak valamekkora véges bizonytalansággal lehet meghatározni, függetlenül attól, hogy mérésekből vagy elméleti számolásból származnak-e. A mért sebességi paraméterek között bizonytalansága rendszerint a mérési adatok szórását tükrözik csak, ezzel szemben az ún. kiértékelt sebességi paraméterek számos (olykor több tucat vagy több száz) mérésen és számoláson alapulnak, így figyelembe tudják venni az egyes meghatározások szisztematikus hibáit. A kiértékelt kinetikai adatok gyűjteményeiben szereplő bizonytalanság információk valóságosabb képet adnak a reakció sebességi együtthatójára vonatkozó ismereteinkről, mint az egyedi mérések illetve számolások becsült hibája.

Folyadékfázisú kinetikában és légkörkémiában a k sebességi együttható hőmérsékletfüggését $k = A \exp(-E/RT)$ Arrhenius-féle egyenlettel írják le, ahol A a preexponenciális tényező, E az aktiválási energia, R a gázállandó és T a hőmérséklet. Magas hőmérsékletű gázkinetikai rendszerekben, mint az égési és a pirolízis rendszerek, a sebességi együttható hőmérsékletfüggését rendszerint a $k = AT^n \exp(-E/RT)$ kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlet formában adják meg. Ezt az egyenletet néha a $k = BT^n \exp(-C/RT)$ formában használják, ezzel hangsúlyozva, hogy a B és C paraméterek fizikai jelentése nem azonos a preexponenciális tényezővel és az aktiválási energiával. Található néhány gázfázisú elemi reakció, amelyek sebességi együtthatójának hőmérséklettől való függése a $k = AT^n$ hatványkifejezéssel, és olyanok is, amelyeké a $k = A$ kifejezéssel írható le. Levezetéseinkben az általánosságra törekedve $k = AT^n \exp(-E/RT)$ alakot fogjuk használni, ami lehetővé teszi a mind a négy említett sebességi kifejezés egységes tárgyalását.

Ez a fejezet azt a kérdést vizsgálja, hogy hogyan származtatható a k sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggéséből az A, n, E Arrhenius-féle paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvénye (*evsf*). Számos gyakorlati szempontból fontos területen, mint a légkörkémiában, az égéstudomány és a vegyipar, gázkinetikai szimulációkat végeznek, és azok számszerű eredményeit felhasználják. Bizonytalan sebességi paraméterek bizonytalanságot okoznak a szimulációs eredményekben. Egy szimuláció fontos eredménye a várható érték mellett annak becsült bizonytalansága is. Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalanságának megfelelő jellemzése lehet csak az alapja egy realisztikus reakciókinetikai bizonytalanságanalízisnek.

Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalanságának vizsgálata során Héberger és munkatársai [3] arra következtetésre jutottak, hogy a mérések alapján meghatározott Arrhenius-féle paraméterek általában erősen korreláltak. A mért sebességi együtthatók bizonytalanságát normális eloszlást követő véletlen zaj hozzáadásával szimulálták és az így kapott adatsor alapján határozták meg az Arrhenius-féle együtthatókat. Najm és munkatársai [4] numerikusan szimulálták sztoichiometrikus metán–levegő gázelegyek gyulladását a GRI 3.0 mechanizmust alkalmazva [5]. A számított CH_4 koncentrációkat mérési adatoknak tekintve véletlen normális eloszlású zajt adtak hozzá. Ezután egy egy lépéses globális reakcióhoz tartozó, transzformált $\ln A$ és $\ln E$ Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ét Markov-lánc Monte Carlo (*Markov Chain Monte Carlo (MCMC)*) módszerrel határozták meg. Erős lineáris korrelációt találtak a transzformált paraméterek közt és megállapították, hogy az *evsf*-ük jó közelítéssel leírható kétváltozós normális eloszlással. Az itt bemutatott megközelítés eltér Héberger és munkatársai valamint Najm és munkatársai módszerétől és problémafelvetésétől, mivel itt az adatkiértékelésekben megadott sebességi együttható bizonytalanságokat hozzuk az Arrhenius-féle paraméterek korrelált bizonytalanságával kapcsolatba.

A gázkinetikai adatgyűjtemények nem csak az Arrhenius-féle paraméterek javasolt értékeit adják meg, hanem az azokból számítható sebességi együttható hőmérsékletfüggő megbízhatóságát is jellemzik. A megadott hőmérséklettartományok egyszerre adják meg a sebességi kifejezések és azok bizonytalanságának érvényességi tartományát. Baulch és munkatársai égéstudományi reakciók kiértékelte gyűjteményeit közzétették [6-8]. Légkörkémiában kinetikai adatok kiértékelését a JPL (Jet Propulsion Laboratory) egy munkacsoportja [9], és az IUPAC Gázkinetikai adatkiértékelő albizottsága (IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation) (l. a [10] weboldalt) végezte. Az IUPAC kiértékelések Atkinson és munkatársai cikkeiben is megjelentek [11-14].

Az áttekintő égéstudományi cikkek, a JPL és az IUPAC kiértékelések eltérő, de kapcsolatba hozható módon jellemzik a sebességi együtthatók bizonytalanságát. Baulch és munkatársai áttekintő cikkeikben [6-8]) a reakciók sebességi együtthatójának bizonytalanságát egy f számmal jellemezték az alábbi módon:

$$f = \log_{10} \left(k^0 / k^{\min} \right) = \log_{10} \left(k^{\max} / k^0 \right) \quad (2.1)$$

ahol k^0 a reakció sebességi együtthatójának javasolt értéke, és k^{\min} és k^{\max} pedig a lehetséges szélsőséges értékei; a $[k^{\min}, k^{\max}]$ intervallumon kívül eső értékeket fizikailag nem lehetségesnek tekintették a kiértékelők. Ez a megadás k^0 körül szimmetrikus bizonytalanságot fel-

tételez k értékére logaritmikus skálán tekintve. Egyes égéstudományi kinetikai adatkiértékelésekben egyes reakciókra hőmérséklet független f , másokra különböző hőmérsékleteken különböző f értékeket javasolnak. Más égéstudományi adatgyűjteményekben a bizonytalanságot hasonló módon definiálták (lásd például [15], [16]), esetenként az $f' = 10^f$ számot megadva.

Egyes bizonytalanságanalízis vizsgálatoknál [17-19] feltételezték, hogy a $\log_{10} k$ mint valószínűségi változó legkisebb és legnagyobb értéke az átlagtól a $\pm 3\sigma$ értékkel, azaz három szórással való eltérésnek feleltethető meg. Így a bizonytalansági tényezőből a sebességi együtharó természetes alapú logaritmusának ($\ln k$) szórása bármely hőmérsékleten kiszámítható [19]:

$$\sigma(\log_{10} k) = \frac{1}{3} f(T) \quad \Rightarrow \quad \sigma(\ln k) = \frac{\ln 10}{3} f(T) \quad (2.2)$$

Számos, égési rendszerek bizonytalanságanalízisével foglalkozó munkában $\pm 3\sigma$ értéknél csonkolt normális eloszlást tételeztek fel $\ln k$ -ra [20-22]. Ez azt jelenti, hogy $\ln k$ minimális és maximális értékei $\ln k^0 - 3\sigma(\ln k)$ és $\ln k^0 + 3\sigma(\ln k)$ lehetnek és az ezeken a határokon túli paraméterértékek fizikailag nem lehetségesek. Hasonló módon, de $\pm 2\sigma$ levágással feltételeztek normális eloszlást légkörkémiai rendszerekben [23-24]. Valójában a csonkolt normális eloszlás csak egy feltevés, hiszen nem áll rendelkezésre elegendő mérési adat egyik sebességi együtharóra sem a feltevés megerősítésére vagy megcáfolására. Azt azonban feltételezhetjük, hogy az $\ln k^0$ javasolt érték a legvalószínűbb érték és a vsf simán (folytonosan differenciálhatóan) csökken nullára $\ln k$ -ban a szélsőséges $\ln k^{\min}$ és $\ln k^{\max}$ értékek felé tartva.

Az f bizonytalansági tényezőt alkalmazták a GRI mechanizmus létrehozásánál is. Míg a GRI mechanizmus 2.11 verziója [25] csak a földgáz gyulladást és égését írta le, addig a GRI 3.0 [5] már leírja a nitrogénvegyületek képződését is földgáz égésénél. A GRI mechanizmusok kifejlesztésénél először azonosították azokat a sebességi együtharókat, amelyekre nagymértékben érzékeny volt a rendszer egy sor kísérlet körülményeinél. Ezek után az A preexponenciális tényezőt úgy hangolták a bizonytalansági tényezők által meghatározott tartományban, hogy a kísérleti eredményeket a lehető legpontosabban adja vissza a mechanizmus. Sheen és munkatársai [26] hasonló sebességi együtharó optimalizálást hajtottak végre az etilén égését leíró mechanizmuson. Frenklach és munkatársai közöltek egy sor olyan cikket (l. a [27] cikk hivatkozásait), amelyben reakciókinetikai adatok feldolgozását tárgyal-

ják mérőcsoportok együttműködésével (*data collaboration*). Ennek a megközelítésnek is az egyik kiindulópontja az f bizonytalansági tényező alkalmazása.

Az IUPAC légkörkéimiai kinetikai adatkiértékelésekben [10-14] a sebességi együtthatók bizonytalanságának hőmérsékletfüggését a következő módon adták meg:

$$\Delta \log_{10} k(T) = d(T) = d_0 + \frac{g}{\ln 10} \cdot (T^{-1} - T_0^{-1}) \quad (2.3)$$

ahol $T_0 = 298 \text{ K}$, $d_0 = \Delta \log_{10} k(T_0)$ a T_0 hőmérsékleten vett bizonytalanság, g pedig az aktíválási hőmérséklet (E/R) bizonytalanságát jellemzi. A g és $d(T)$ bizonytalanságok az E/R és a $\log_{10} k(T)$ eloszlása 2σ értékeinek felelnek meg.

$$\sigma(\log_{10} k) = \frac{d(T)}{2} \quad \Rightarrow \quad \sigma(\ln k) = \frac{\ln 10}{2} d(T) \quad (2.4)$$

$$\sigma(E/R) = \frac{g}{2} \quad (2.5)$$

$A \pm 2\sigma$ és $\pm 3\sigma$ konfidencia intervallumok 95%-os és 99.7%-os statisztikai biztonságot jelentenek normális eloszlás esetén. Az IUPAC-féle bizonytalanság-megadással az a probléma, hogy szobahőmérséklet felett, d_0 értéktől indulva folyamatosan csökken a javasolt bizonytalanság. A legtöbb reakciónál ez a csökkenés nem jelent problémát a megadott hőmérsékleti tartományban, de találhatók reakciók is, amelyeknél igen. Például a [14] cikkben szereplő R266-os számú $\text{HO} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{I}$ reakcióra a megfelelő bizonytalanságadatok $d_0 = \Delta \log_{10} k(T_0) = \pm 2$, $T = 270 - 430 \text{ K}$, $g = \pm 500$, amelyekből $d(430 \text{ K}) = -0.067$ következik. Mivel d értékének pozitívnak kell lennie, ezért az egyenlet által számított bizonytalanság nem értelmezhető. Az IUPAC-féle bizonytalanság megadás alkalmasságát a 3.1.3 fejezetben részletesebben is tárgyaljuk.

A legfrissebb JPL adatkiértékelések (legutóbbi közülük a [9] közlemény) áthidalják ezt a problémát úgy, hogy az abszolút értéket veszik a hőmérséklet reciprokok különbségének. Ebben a megközelítésben, a sebességi együttható $f_{\text{JPL}}(T)$ bizonytalansági tényezőjének hőmérsékletfüggése az alábbi kétparaméteres kifejezéssel adható meg:

$$f_{\text{JPL}}(T) = f_{\text{JPL}}(T_0) \exp\left(g \left| T^{-1} - T_0^{-1} \right| \right) \quad (2.6)$$

ahol $T_0 = 298 \text{ K}$ és $f_{\text{JPL},0} = f_{\text{JPL}}(T_0)$. A természetes logaritmusát véve az egyenletnek:

$$\ln f_{\text{JPL}}(T) = \ln f_{\text{JPL},0} + g|T^{-1} - T_0^{-1}| \quad (2.7)$$

Az egy σ -nak megfelelő konfidencia intervallum alsó illetve felső határa úgy kapható meg bármely hőmérsékleten, ha megszorozzuk, illetve elosztjuk a javasolt sebességi együttható értékét az adott hőmérsékleten a hozzátartozó $f(T)$ értékkel.

$$\sigma(\ln k) = \ln(f_{\text{JPL}}(T)) \quad (2.8)$$

A JPL-féle bizonytalanság-megadás arra tényre épít, hogy a sebességi együtthatók szinte majdnem mindig szobahőmérsékleten ismertek a legnagyobb biztonsággal és tőle távolodva általában kevésbé, mivel kevesebb mérési adat áll rendelkezésre. Néhány reakció sebességi együtthatójára logaritmikus skálán nézve aszimmetrikus felső és alsó bizonytalansági határokat adtak meg. Az abszolútérték-függvény bevezetése a (2.6) egyenletben újabb problémákat vet fel, amit a 3.1.3. fejezetben fogunk tárgyalni.

Minden eddigi tanulmányban [18-24], ahol a kiértékelt kinetikai adatbázisokban szereplő sebességi együtthatók bizonytalanságát felhasználták, k bizonytalanságáról feltételezték, hogy az megegyezik az A preexponenciális tényező bizonytalanságával, azaz feltételezték, hogy az E és n paraméterek szórása nulla és így automatikusan függetlenek is. Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalanságának együttes jellemzése a szimulációs eredmények bizonytalanságának egy realisztikusabb leírását tenné lehetővé.

2.2. Reakciómechanizmusok redukciója

Felesleges anyagfajták és reakciók eltávolításának egy nagy reakciómechanizmusból számos előnye van: egyrészt a szimulációs idő jelentősen csökkenhet, ami akkor előnyös, ha a szimulációt több ezerszer, vagy milliószor megismétlik más-más kezdeti feltételekkel. Ez a helyzet áll fenn, amikor a mechanizmust térben inhomogén rendszerek szimulációjára vagy kémiai folyamatok vezérlésére alkalmazzák.

Másképpen, más mechanizmus redukció, például az időskála analízisen [28-30] vagy az összevonáson [31] alapuló módszerek hatékonyabbak lehetnek, ha a kiindulási mechanizmus kisebb. Számos áttekintő cikk foglalkozott a mechanizmus redukció problémájával [1] [32-33].

Frenklach és munkatársai [34] a gyulladási idők és a hőmérsékletprofilok megőrzését célzó anyagfajta- és reakcióeltávolítási módszert javasolt. Azokat a reakciókat (és a csak hozzájuk tartozó anyagfajtákat) távolították el, amelyek sokkal lassúbbak voltak, mint a sebességhatárzó lépés(ek) és lényegesen kevesebb hőt termeltek, mint a legnagyobb

hőtermelő reakciólépések. Ezt a megközelítést egy későbbi cikkünkben kiterjesztettük előkevert lamináris lángokra [35].

Az első általános rendszeres módszert anyagfajták eltávolításra Turányi [36] javasolta, majd később számos más módszert leközöltek erre a célra a szakirodalomban [37-47]. Minden anyagfajta eltávolítási módszernek a kiinduló pontja az a tény, hogy az anyagfajták nem egyformán fontosak. A szimulációk célja, hogy megadják a fontos anyagfajták koncentrációprofilját, illetve néhány fontos jellemzőjét a rendszernek. Égéskémiai modellezésben, a gyulladási idő és a lángsebesség azon fontos jellemzői a rendszereknek, amelyeket leggyakrabban kell reprodukálni a szimulációkban. Az anyagfajta eltávolítási módszerek azonosítják azon felesleges anyagfajtákat (és minden reakciójukat), amelyek eltávolíthatók a mechanizmusból úgy, hogy a szimulációs eredmények a fontos anyagfajtákra és jellemzőkre vonatkozóan csak kicsit térnek el a teljes mechanizmussal számoltakhoz képest.

A kinetikai differenciálegyenlet Jacobi-féle mátrixának tanulmányozásán alapul a felesleges anyagfajták eltávolításának egyik módszere. Az összetett modell lognormált Jacobi-féle mátrixának egy eleme (lásd (2.9) egyenlet) arról szolgáltat információt, hogy hogyan változik a j -edik anyagfajta koncentrációváltozási sebessége (amit f_j -vel jelölünk), ha az i -edik anyagfajta koncentrációját (amit c_i -vel jelölünk) kicsit megváltoztatjuk.

$$\bar{\mathbf{J}}_{ij} = \frac{c_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial c_i} \quad (2.9)$$

Fontos megemlíteni, hogy a $\bar{\mathbf{J}}_{ij}$ lognormált Jacobi-féle mátrix állandó térfogatú rendszerekre azonos a kémiai kinetikai differenciálegyenlet-rendszer lognormált Jacobi-féle mátrixával, ha a harmadik test hatásokról eltekintünk. Állandó nyomású rendszerekben a térfogat változhat móluszám-változás következtében és így egy anyagfajta koncentrációjának megváltozása hatással lehet egy másik anyagfajta koncentrációváltozási sebességére akkor is, ha nincs közös reakciójuk. Megváltoztatva egy olyan anyagfajta koncentrációját, amelynek a harmadik test súlyfaktora valamely reakcióban nem egy, megváltoztathatja a hozzá tartozó reakció sebességét. Ha a lognormált Jacobi-féle mátrixot analitikusan számoljuk, akkor ezeket a hatásokat is figyelembe kell vennünk.

A konnektivitási módszer (Connectivity Method, CM) [36] a következő algoritmust alkalmazza: a lognormált Jacobi-féle mátrix elemeinek négyzeteit összegzi minden fontos anyagfajtára, és az így kapott B_i értékkel jellemzi az i -edik anyagfajta kapcsolódási erősségét a fontos anyagfajták csoportjához:

$$B_i = \sum_{j \in \text{csoport}} \bar{J}_{ij}^2 \quad (2.10)$$

Ha egy anyagfajtra számított B_i érték magas, akkor az szorosan csatolódik a fontos anyagfajtákhoz. A legnagyobb B_i értékű anyagfajta szintén bevesszük a fenti összegzésbe és a B_i értékeket újraszámítjuk. Ezt az eljárást addig folytatjuk, amíg szétválás meg nem jelenik B_i értékek rendezett sorában. Azok az anyagfajták, amelyeknek B_i értéke az ugrás felett van, azok közvetve vagy közvetlenül erősen kapcsolódnak a fontos anyagfajtákhoz. Ezek a *szükséges anyagfajták*. Ebben az értekezésben a szükséges anyagfajták közé értjük a fontos anyagfajtákat is. Mivel a Jacobi-féle mátrix függ a koncentrációktól, ezért számos reakcióidőnél kell vizsgálnunk egy anyagfajta szükségességét. Fontos megjegyezni, hogy az anyagfajták közti erős kapcsolódások megtalálása szempontjából a \bar{J}_{ij} mátrixelem abszolút értékének nincs jelentősége. Míg nagy \bar{J}_{ij} értékű mátrixelemek ($>>1$) tartozhatnak gyenge kapcsolathoz, addig más körülmények között (pl. ugyanazon rendszer egy korábbi időpontjában) egy kis érték is tartozhat erős kapcsolathoz. A konnektivitási módszer a \bar{J}_{ij} (vagy B_i) elemek összehasonlításán alapul azonos körülmények között.

Egy anyagfajta eltávolítható, ha eltávolíthatónak bizonyul minden vizsgált időpontban. A felesleges anyagfajták minden reakcióját is eltávolítjuk a mechanizmusból. Tovább részletek a felesleges anyagfajták eltávolításának ezen módszeréről a [48–49] cikkekben találhatók. A módszer eredeti változata megtalálható a KINAL programcsomagban [50–51]. Eszerint a felhasználó döntheti el, hogy az egyes iterációs lépésekben hány anyagfajta kerüljön hozzá a szükséges anyagfajták csoportjához, a B_i értékek aktuális listája alapján. A módszer egy másik változatában mindig csak az az egy anyagfajta kerül a csoporthoz, amelyiknek a legnagyobb B_i értéke.

A konnektivitási módszer általában csak egy vagy egynéhány redukált mechanizmust szolgáltat, attól függően, hogy milyen küszöböt választunk a B_i értékekre, és hogy legfeljebb hány iterációt engedünk meg. Azt tapasztaltuk, hogy ha az anyagfajták száma nagy (100 vagy több) a kiindulási mechanizmusban, akkor nem jelenik meg ugrás a B_i értékekben a legtöbb esetben és így világos, hogy mikor kell az iterációs eljárást megszakítani. Egy másik hátránya a módszernek, hogy a fontos anyagfajták különleges szerepe gyorsan lecsökken, ahogy egyre több anyagfajta választunk be a csoportba. Emiatt a fontos anyagfajták szimulációs hibái nem szükségszerűen csökkennek akkor, ha a legerősebben kapcsolódó anyagfajta hozzáadjuk a csoporthoz.

Ebben az értekezésben a konnektivitási módszert az alábbiak szerinti módosított formájában alkalmaztuk. Mindig egyszerre egyetlen anyagfajta adtunk a kiválasztott anyagfajták csoportjához és az iterációt n anyagfajta hozzáadása után megszakítottuk. Minden vizsgált reakcióidőnél, a szükséges anyagfajták listáját megállapítottuk $n=1, 2, \dots$ stb. értékekre. Ezen anyagfajták listáinak uniója minden időpontnál megadta a szükséges anyagfajták listáját, amíg minden más anyagfajtája a teljes mechanizmusnak feleslegesnek volt tekinthető. A felesleges anyagfajták reakcióinak eltávolításával minden n értékhez adódik egy redukált mechanizmus. Minden egyes redukált mechanizmusra egy szimulációt végeztünk. Az n növelésével a hiba csökkenő tendenciát mutatott, és amikor a hiba a szükséges küszöb alá esett, akkor a hozzátartozó redukált mechanizmust elfogadtuk. Ez nyilvánvalóan nem egy optimális megoldás, mivel a szükséges anyagfajták száma rendszerint más a különböző reakcióidőknél. Mindenesetre a módosított algoritmus hatékonynak bizonyult a dolgozatban vizsgált rendszer esetén.

Az elmúlt években Lu és Law [41] kifejlesztett egy automatikus mechanizmus redukció eljárást az irányított relációs gráfok (directed relation graph, DRG) elméletére alapozva. Későbbi cikkeikben további módosításokat és javításokat vezettek be [42-45]. Egy irányított relációs gráfban minden csúcs a részletes mechanizmus egyik anyagfajtaját jelöli. Az A csúcsból a B csúcsba akkor és csak akkor megy irányított él, ha a B anyagfajta eltávolítása közvetlenül jelentős hibát okoz az A anyagfajta termelődési sebességében. Ezt a hatást a normált hozzájárulással mérik, amit az alábbi módon definiálnak:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i: B-i \text{ tartalmazza}} |v_{A,i} R_i|}{\left| \sum_i v_{A,i} R_i \right|} \quad (2.11)$$

ahol $v_{A,i}$ a vizsgált A anyagfajta sztöchiometriai együtthatója az i -edik reverzibilis reakcióban és R_i az i -edik reverzibilis reakció nettó sebessége, tehát az előreirányú és a visszairányú reakciók sebességének a különbsége. A fontos anyagfajták egy készletéből, amit különálló csúcsokkal ábrázolunk, és egy kis, a felhasználó által definiált $0 < \varepsilon < 1$ küszöbértékből kiindulva az irányított relációs gráfot egy iteratív eljárásban építik fel, megrajzolva azokat az éleket és csúcsokat, amelyekre $r_{AB} > \varepsilon$. A DRG módszer hatékonysága javítható a módszer újratekésztelével, amit két-szintű, vagy újratekésztéses DRG módszernek is hívnak [42]. Ennek a módszernek az első lépése egy DRG redukációs lépés, aminek eredményén egy újabb DRG redukciót hajtanak végre, amivel még néhány további anyagfajta eltávolítható.

Egy jelentős javítása a DRG módszernek a „DRG-vel segített érzékenységanalízis” (DRG-aided sensitivity analysis, DRGASA) [44], amelynek során a DRG eljárást javítják azon anyagfajták azonosításával, amelyek eltávolítása csak kis mértékben növeli meg a fontos

anyagfajták és jellemzők hibáit. A közvetlen eltávolításon alapuló érzékenységanalízissal csak azokat az anyagfajtákat vizsgálják meg, amelyek a DRG módszer által meghatározott bekerülési sorrendben későn, viszonylag kis ε értékeknél kerültek a mechanizmusba. A DRG módszer be lehet úgy programozni [42], hogy a redukcióhoz szükséges időtartam egyenesen arányos legyen a mechanizmusban lévő reakciók számával („időben lineáris algoritmusú DRG”).

A DRG-módszer egyik fő hátránya, hogy az ε érték nincs közvetlen kapcsolatban az ε egy adott értéke mellett kapott redukált mechanizmus hibájával. Nem biztosított az sem, hogy csökkenő ε értékek mellett a szimulációs hiba monoton csökkenjen, így a legjobb ε küszöbérték megkeresésére javasolt intervallumfelezéses (logaritmikus) keresés nem mindig a lehető legkisebb mechanizmust szolgáltatja egy adott megengedett maximális szimulációs hibánál.

A DRG-módszer a CM-módszerhez hasonlóan feltételezi, hogy minden kiválasztott anyagfajta egyformán fontos és emiatt azok az anyagfajták, amelyek erősen kapcsolódnak egy korábban kiválasztott anyagfajtaához, szintén kiválasztódnak, holott esetleg nem feltétlenül szükségesek ahhoz, hogy a fontos anyagfajták szimulációs hibája kicsi legyen. Ennek következtében egyes, valójában felesleges anyagfajták benne maradhatnak a redukált mechanizmusban.

Az algoritmus megpróbálja minden kiválasztott anyagfajta fluxusát nagy pontossággal reprodukálni, még azon reakciókörülmények alatt is, ahol megfelelő koncentrációk elhanyagolhatóan kicsik. Egy újabb hiányossága a DRG módszernek, hogy nem képes kezelni a harmadik testek hatását. Valójában nem képes kezelni semmilyen nem kémiai kapcsolódást, mint például azt, hogy állandó nyomáson egy reagáló gázkeverék kitégulása következtében az összmólszám növekszik.

A DRGASA módszer a DRG eljárás számos hiányosságát orvosolja. Ez a módszer a szimulációs hibát vizsgálja és így a szimulációs hiba közvetlenül szabályozható. Mivel a DRGASA módszer a fontos anyagfajták hibáit vizsgálja, és így ezen anyagfajták kiemelt szerepe végig megmarad.

A hibaterjedéses DRG módszer (“DRG with Error Propagation” method, DRGEP) a DRG eljárás néhány problémájára keres választ [46-47]. Az A anyagfajtaához elsődlegesen azok az anyagfajták tartoznak, amelyek explicit módon (nem harmadik testként) megjelennek az A anyagfajta tartalmazó reakciókban. Ha a B anyagfajta nem eleme az A-hoz elsődlegesen tartozó anyagfajták halmazának, akkor $r_{AB} = 0$. C anyagfajta, ami az A anyagfajtaival kölcsönhatásban van a B anyagfajtan keresztül, akkor és csak akkor szükséges az A-ra nézve, ha szükséges B-re nézve és B szükséges A-ra nézve. Ez a közvetett csatolás egy útfüggő $r_{AB,i}$ csatolási együtthatóval mérhető, ami az A és B közötti út mentén vett közvetlen normált hozzájárú-

lások szorzata. B anyagfajta A anyagra való hatása az útfüggő csatolási együtthatók R_{AB} maximumával jellemezhető.

$$r_{AB,j} = \prod_{XY \in i} r_{XY} \quad (2.12)$$

$$R_{AB} = \max_{\text{minden } i \text{ út}} r_{AB,i} \quad (2.13)$$

A DRGEP módszerben az anyagfajta-kiválasztási eljárás az R_{AB} értékek alapján történik a DRG módszer r_{AB} értékei helyett. Két anyagfajta kapcsolódása akkor tekinthető jelentősnek, ha R_{AB} értéke nagyobb, mint az ε küszöb. A DRGEP módszer jelenlegi verziójában [47], az r_{AB} közvetlen részvettelt jellemző számot a DRG-módszerbeli hasonló mennyiségtől eltérő módon definiálják (lásd (2.11) egyenlet):

$$r_{AB} = \left| \sum_{j:B-1 \text{ tartalmazza}} v_{A,i} R_i \right| / \sum_i \max(P_A, C_A), \quad (2.14)$$

ahol P_A és C_A az A anyagfajta képződési és fogyasztási sebességei. Az eredeti DRGEP algoritmust [46] módosították [47], megjavítva a teljesítményét olyan új különleges eljárások, mint a skálázás, a csoport-alapú együtthatók és az integritás ellenőrzés bevezetésével. Ezeket az eljárásokat a [47] közlemény részletezi, azokat itt most nem írjuk le. A DRGEP módszer amellett, hogy orvosolja a DRG módszer azon hibáját, miszerint az eljárás során beválasztott anyagfajták ugyanolyan fontossá válnak, mint a kezdetben fontosak, megőröklí minden más hiányosságát és hibáját a DRG módszernek.

Mindhárom tárgyalat módszernél (CM, DRG, DRGEP) kiválasztanak időben (vagy térben) sűrűn pontokat és alkalmazzák az eljárást ezen pontok mindegyikében. A végső redukált mechanizmust az egyes időpontokban kiválasztott anyagfajták és reakcióik listáinak az egyesítésével kapják meg. Másik közös tulajdonsága ezeknek a módszereknek, hogy a redukált mechanizmusok méretét az alkalmazott küszöbértékek határozzák meg. Ezek a küszöbértékek mást és mást mérnek a különböző módszerek esetében, így közvetlenül nem vehetők össze. Egyedül a módszerek végeredménye, így például a redukált mechanizmusok mérete és azok teljesítőképessége hasonlítható össze. Egy mechanizmusredukációs módszer sikeressége a redukált mechanizmus mérete (anyagfajták és reakciók száma), a szimulációhoz szükséges idő csökkenése, és a redukció hibája alapján mérhető fel. Ez utóbbi a teljes és a redukált mechanizmusokkal kapott szimulációs eredményeknek az összehasonlításán alapul a kiválasztott pontokban.

Mindegyik ismertetett módszer (a DRGASA kivételével) a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobboldalát vizsgálja és nem a szimulációs eredményeket. Egy fejlett mechanizmus redukciós módszernek nemcsak a kapott redukált mechanizmusok minősítésére kellene használnia a szimulációs hibát, hanem mint szabályozó információra kellene támaszkodnia a redukciós eljárás végrehajtása során.

Másik hátránya ezeknek a módszereknek, hogy a szabályozó küszöbszám növelésével a kapott kisebb redukált mechanizmusok mindig részmechanizmusai a kisebb küszöbnél kapott mechanizmusnak. Mivel azonban a reakciókinetikai szimulációk differenciálegyenlet-rendszere rendszerint erősen nemlineáris, így egy optimális kisebb redukált mechanizmus nem feltétlenül része egy nagyobb méretnél optimális redukált mechanizmusnak. Mindezek után arra következtetésre juthatunk, hogy ezeken az algoritmusokon és az eredményeiken lehet még javítani.

A felesleges anyagfajták eltávolítása után a redukált mechanizmus még tartalmazhat felesleges reakciókat, amelyek eltávolításával a mechanizmus mérete tovább csökkenthető, szimulációja tovább gyorsítható. A felesleges reakciók eltávolításának egyik igen hatékony módszere a Turányi és munkatársai által kidolgozott sebességérzékenységi mátrix főkomponens analízise (Principal Component Analysis of Matrix F, PCAF) [1], [36]. A lognormált sebességérzékenységi mátrix (\mathbf{F}) definíciója és számítása:

$$\mathbf{F}_{ij} = \frac{k_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial k_i}, \quad (2.15)$$

ahol f_j a j -edik anyagfajta koncentrációváltozási sebessége és k_i pedig az i -edik reakció sebességi együtthatója.

A főkomponens analízis (*Principal Component Analysis*, PCA) egy matematikai módszer, ami egyidejűleg változó paraméterek hatását becslüli egy modell több kimenetén. Jelen esetben a sebességi együtthatók kicsiny változtatásának a szükséges anyagfajták termelődési sebességére való hatását próbáljuk megbecsülni a fontos reakciók azonosítása céljából. A PCA célfüggvénye (e) a szükséges anyagfajták termelődési sebességei relatív megváltozásának négyzetösszege, ami egy adott időpontban a sebességi együtthatók relatív megváltozásának ($\Delta \mathbf{a} := \Delta \ln \mathbf{k}$) függvénye.

$$e(\Delta \ln \mathbf{k}) = \sum_i \left(\frac{\Delta f_i}{f_i} \right)^2 \approx \Delta \mathbf{a}^T \mathbf{F} \mathbf{F}^T \Delta \mathbf{a} \quad (2.16)$$

Az \mathbf{F}^T mátrix főkomponens analízise az $\mathbf{F}\mathbf{F}^T$ mátrix sajátérték-sajátvektor analízisén alapul. Az $\mathbf{F}\mathbf{F}^T$ mátrix szimmetrikus, pozitív szemidefinit, így \mathbf{O} ortogonális mátrixszal ($\mathbf{O}^T = \mathbf{O}^{-1}$) diagonalizálható.

$$\mathbf{O}^T \mathbf{F}\mathbf{F}^T \mathbf{O} = \mathbf{\Lambda}, \quad (2.17)$$

ahol $\mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \dots)$ a sajátértékek mátrixa; \mathbf{O} ortonormált sajátvektorok mátrixa. Egy perturbáció $\Delta\Psi = \mathbf{O}^T \Delta\mathbf{a}$ vektorral adható meg a sajátvektorok terében, aminek segítségével a célfüggvény:

$$e(\Delta\ln\mathbf{k}) \approx \Delta\mathbf{a}^T \mathbf{F}\mathbf{F}^T \Delta\mathbf{a} = \Delta\Psi^T \mathbf{\Lambda} \Delta\Psi \quad (2.18)$$

Az $\mathbf{F}\mathbf{F}^T$ mátrix sajátvektorai (\mathbf{O} oszlopai) megadják az összefüggő reakciókat, a hozzátartozó sajátértékek pedig e reakciócsoportok súlyát fejezik ki. A legnagyobb sajátértékekhez tartozó sajátvektor irányú perturbációkat nevezik főkomponenseknek, mivel a célfüggvényt főleg ők határozzák meg. Minden reakció sebességi együtthatójában kicsi ε változást létrehozva, az a célfüggvényből kiemelhető lesz:

$$e(\Delta\ln\mathbf{k}) \approx \sum_j \lambda_j \Delta\psi_j^2 = \sum_j \lambda_j \left(\sum_i O_{ji}^T \Delta\alpha_i \right)^2 = \sum_j \lambda_j \Delta\psi_j^2 = \varepsilon^2 \sum_j \lambda_j \sum_i O_{ij}^2 \quad (2.19)$$

Csak a λ_{\min} küszöbnél nagyobb sajátértékű és O_{\min} küszöbnél abszolút értékben nagyobb sajátvektor komponensű tagokat, azaz csak a legfontosabb reakciók járulékát megtartva a fenti összegzésben a célfüggvényre jó becslés adható.

2.3. Reakciókinetikai modellek időskála-analízise

A kémiai folyamatok kinetikájával foglalkozó kísérleti kutató egyik alapfeladata az, hogy megmérje egy rendszerben lejátszódó kémiai folyamatok sebességét. A klasszikus eljárás szerint össze kell keverni a reakciópartnereket, majd mérni kell a rendszerben lévő anyagfajták koncentrációjának időbeli változását és abból lehet következtetni a zajló kémiai folyamatokra és sebességükre. A reakciópartnerek összekeverése azonban nem történhet tetszőlegesen rövid idő alatt és általában tovább tart egy ezredmásodpercnél. Számos kémiai folyamat azonban sokkal gyorsabban lejátszódik (mikro-, nano- illetve femtoszekundum időskálán), ekkor a klasszikus mérési eljárás nem alkalmazható. Gyors reakciók vizsgálatára szolgáló kísérleti technikák kidolgozásáért az 1960-as évek közepén három kémikus, Norrish, Porter és Eigen megosztva kapott Nobel-díjat. Elektrolitokban lejátszódó ionreakciók – amelyeknek időtartama általában mikroszekundumnál kisebb - vizsgálatára szolgál a Manfred Eigen által kidolgo-

zott relaxációs módszer, amelynek lényege, hogy az egyensúlyt valamelyik intenzív mennyiség ugrásszerű megváltoztatásával hirtelen megbontják, ezzel koncentráció perturbációt hoznak létre, és a kinetikai állandókat az új egyensúlyhoz tartó relaxációs folyamatokból határozzák meg. Két probléma merül fel ezzel a módszerrel kapcsolatban: bármely intenzív mennyiség ugrásszerű megváltoztatása – a perturbáció – az összes azonos tenzorális dimenziójú intenzív fizikai és a kémiai mennyiség egyensúlyát is megbontja, amelyek együttes relaxációjának elméleti kezelése nehéz és ebből kifolyólag az alkalmazott kiértékelési eljárások sem teljesen korrektek. Egy másik probléma, hogy a perturbáció okozta koncentrációváltásnak egyfelől igen kicsinek kell lennie, hogy a relaxációra vonatkozó egyenletek linearizálhatók legyenek, másfelől elegendően nagynak, hogy az egyensúly körüli ingadozások elhanyagolhatóak legyenek mellette.

Egy rendszer karakterisztikus idején a rendszer vizsgált viselkedése szempontjából érdekes folyamatok lezajlásának időtartamát értjük. Ez jelentheti az ahhoz szükséges időt, amíg például beáll 1% hibával a véghőmérséklet egy égési stacionárius rendszerben, vagy egy reaktáns 99%-ban elfogy, illetve lehet akár egy jól kevert reaktor tartózkodási ideje is. A koncentráció perturbáció azt jelenti, hogy rendszer karakterisztikus idejénél sokkal rövidebb idő alatt megváltoztatjuk legalább egy anyagfajta koncentrációját. A modern számítógépes, elméleti és kísérleti reakciókinetika révén koncentráció perturbációk mind elméleti és kísérleti vizsgálata lehetőségessé vált. A koncentráció perturbáció létrehozása egyszerű és hatásának kiszámítása egyszerűen elvégezhető részletes mechanizmus alkalmazásával történő számítógépes szimulációval [52], [53]. Laborkísérletekben homogén koncentráció perturbáció létrehozható anyagfajták előanyagainak (prekursorainak) hozzáadásával és lézerimpulzus-fotolízis alkalmazásával.

Reakciókinetikai modellekben egyszerre több anyagfajta koncentrációjának a perturbációra adott válaszát Lam és Goussis [54] valamint Maas és Pope [55] vizsgálták. Lam és Goussis [54] kidolgozták a számítógépes szinguláris perturbáció (Computational Singular Perturbation, CSP) módszerét, míg Maas és Pope [55] a természetes kis dimenziójú sokaság (Intrinsic Low Dimensional Manifold, ILDM) módszert vezették be nagy reakciómechanizmusok időskála analízis alapján történő hatékony redukciójára. Ezek a módszerek azon alapulnak, hogy a koncentrációk perturbációjának lecsengése lokálisan lineáris közelítésben szétbontható a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-féle mátrixának sajátvektorai szerint, és ezen úgynevezett módusok időfejlődése a hozzátartozó sajátértékektől függ. Lu és Law [56] kidolgozták a komplex CSP módszert, amivel a komplex sajátértékek esetén fellépő oszcilláló relaxációt is kezelték.

A Jacobi-féle mátrix felbontásán alapuló módszerek rendszerint feltételezik, hogy a Jacobi-féle mátrix diagonalizálható, azaz sajátvektoraiból kiválasztható lineárisan független teljes rendszer, avagy bázis. Ez a feltétel azonban numerikus számolások során sokszor nem teljesül [55]. Ha a Jacobi-féle mátrix rendelkezik degenerált sajátértékekkel, akkor a sajátérték-sajátvektor felbontásnál egy általánosabb módszer szükséges a koncentráció perturbáció lecsengésének leírására. Maas és Pope a degenerált sajátértékekhez tartozó sajátvektorok rendszerét Schur vektorokkal egészítették ki, amelyekhez tartozó altereken tévesen, a megfelelő sajátértékek alapján számolt időskálájú mozgást feltételeztek. Ebben az értekezésben egy általános megoldását adjuk ennek a problémának.

3. Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalansága

3.1. A sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggése

3.1.1. Az (A, n, E) háromparaméteres Arrhenius-féle egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése

A k sebességi együttható hőmérsékletfüggésének legáltalánosabb megadási módja a kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlet: $k(T) = AT^n \exp(-E/RT)$. Bevezetve $\kappa := \ln k$, $\alpha := \ln A$ és $\varepsilon := E/R$ származtatott paramétereket az $\ln k(T) = \ln A + n \cdot \ln T - E/R \cdot T^{-1}$ logaritmizált egyenlet rájuk nézve lineáris. Továbbiakban a következő egyszerű alakot használjuk:

$$\kappa(T) = \alpha + n \cdot \ln T - \varepsilon \cdot T^{-1} \quad (3.1)$$

Mivel $\kappa(T)$ hőmérsékletfüggő valószínűségi változó, ezért a (3.1) egyenletből meghatározható α , n és ε paraméterek szintén valószínűségi változók. Ugyanakkor az α , n és ε paraméterek a megadott hőmérséklettartományban fizikai állandók, így *evsf*-ük hőmérsékletfüggetlen. Ebből következik, hogy az *evsf*-ük minden centrális momentuma is az, így például a $(\bar{\alpha}, \bar{n}, \bar{\varepsilon})$ várható értékük, $(\sigma_\alpha^2, \sigma_n^2, \sigma_\varepsilon^2)$ varianciáik vagy más néven szórásnégyzeteik, és a $(r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon})$ korrelációik szintén hőmérsékletfüggetlenek. Bevezetve a $\mathbf{p} = (\alpha, n, \varepsilon)$ vektor valószínűségi változót, a Σ_p kovariancia mátrixuk az alábbi módon határozható meg:

$$\Sigma_p = \overline{(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})^T} = \begin{bmatrix} \sigma_\alpha^2 & r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon & \sigma_\varepsilon^2 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Minden kovariancia mátrix a definíciójából következően szimmetrikus. A szórások és a korrelációs együtthatók definíciójából közvetlenül adódik, hogy az alábbi tulajdonságokkal rendelkeznek

$$\begin{aligned} 0 &\leq \sigma_\alpha, \sigma_n, \sigma_\varepsilon \\ -1 &\leq r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon} \leq +1 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Közvetve belátható, hogy a Σ_p mátrix pozitív szemidefinit, ami a korrelációs együtthatók kapcsolatára az alábbi egyenlőtlenség teljesülését követeli meg:

$$0 \leq 1 - r_{\alpha n}^2 - r_{\alpha \varepsilon}^2 - r_{n \varepsilon}^2 + 2r_{\alpha n}r_{\alpha \varepsilon}r_{n \varepsilon} \quad (3.4)$$

Mivel a Σ_p mátrix szimmetrikus és pozitív szemidefinit, így minden sajátértéke valós, nem-negatív és a sajátvektorokból kiválasztható ortonormált bázis, amikből mint oszlopvektorokból alkotott ortogonális mátrixszal diagonalizálható a kovariancia mátrix.

Tegyük fel, hogy a $\kappa(T)$ hőmérsékletfüggő valószínűségi változó $\rho(\kappa; T)$ vsf-e ismert a $[T_1, T_2]$ hőmérsékletintervallumban. Egy adott $T \in [T_1, T_2]$ hőmérsékleten a várható értékét $\bar{\kappa}(T)$ -vel és a varianciáját $\sigma_\kappa^2(T)$ jelöljük. A (3.1) egyenletből következik, hogy a következő kapcsolat áll fenn $\kappa(T)$, α , n és ε valószínűségi változók várható értékei között:

$$\bar{\kappa}(T) = \bar{\alpha} + \bar{n} \cdot \ln T - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1} \quad (3.5)$$

A (3.1) egyenletből kiindulva a következő kapcsolat vezethető le $\kappa(T)$ szórásnégyzete és a kovariancia mátrix elemei között:

$$\sigma_\kappa^2(T) = \overline{(\kappa(T) - \bar{\kappa}(T))^2} = \overline{(\alpha + n \cdot \ln T - \varepsilon \cdot T^{-1}) - (\bar{\alpha} + \bar{n} \cdot \ln T - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1})}^2 \quad (3.6)$$

$$\sigma_\kappa^2(T) = \sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + \sigma_n^2 \ln^2 T - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1} - 2r_{\alpha n} \sigma_\varepsilon \sigma_n T^{-1} \ln T + 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T \quad (3.7)$$

Ez a kifejezés megadja $\kappa(T)$ szórásnégyzete hőmérsékletfüggésének lehetséges függvényalakját, így a szórásának és a vele arányos bizonytalanságának is meghatározza a lehetséges hőmérsékletfüggését. A $\kappa(T)$ szórásnégyzete akkor és csak akkor hőmérsékletfüggetlen, ha a reakció f bizonytalansági tényezője is hőmérsékletfüggetlen. A (3.7) egyenletből következik, hogy ez csak akkor állhat fenn, ha $\sigma_\kappa^2(T) = \sigma_\alpha^2$ és a kovariancia mátrix minden más eleme nulla. Ezt a triviális megoldást alkalmazták korábban, amikor az α varianciáját a κ hőmérsékletfüggetlen varianciájával azonosnak vették, hallgatólágosan a többi Arrhenius-féle paraméter varianciáit és korrelációit nullának feltételezve [18-24]. Azonban ez nyilvánvalóan fizikailag nem reális feltevés, ha a sebességi együttható hőmérsékletfüggetlen. A (3.7) egyenlet szerint, ha bármely más Arrhenius-féle paraméter bizonytalanságát is figyelembe vesszük, akkor $\kappa(T)$ varianciája nem lehet hőmérsékletfüggetlen.

A (3.7) egyenlet tehát megadja, hogy a sebességi együttható szórásnégyzete hőmérsékletfüggésének milyen alakúnak kell lennie ahhoz, hogy az Arrhenius-féle paraméterek vsf-ének hőmérséklettől független, egyértelmű létezését ne zárja ki.

3.1.2. Az (A) egyparaméteres állandó egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése

A megfelelő összefüggések az (A) egyparaméteres állandó egyenletre:

$$\kappa(T) = \alpha \quad (3.8)$$

$$\bar{\kappa}(T) = \bar{\alpha} \quad (3.9)$$

Az alábbi kapcsolat származtatható $\kappa(T)$ szórásnégyzete és a kovariancia mátrix elemei között:

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \overline{(\kappa - \bar{\kappa})^2} = \overline{(\alpha - \bar{\alpha})^2} \quad (3.10)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 \quad (3.11)$$

A (3.11) egyenletből következik, hogy a hőmérsékletfüggetlen sebességi együttható megköveteli a bizonytalanságának hőmérsékletfüggetlenségét is. Egy másik lehetőség, ha a sebességi együttható hőmérsékletfüggését a kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlettel írjuk le, de feltételezzük, hogy az n és E paraméterek olyan valószínűségi változók, amelyek várható értéke nulla. Ez esetben értelmezhetővé válik hőmérsékletfüggő bizonytalanság hőmérsékletfüggetlen sebességi együtthatók esetén is.

3.1.3. A (A, E) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése

A megfelelő összefüggések az (A, E) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenletre:

$$\kappa(T) = \alpha - \varepsilon \cdot T^{-1} \quad (3.12)$$

$$\bar{\kappa}(T) = \bar{\alpha} - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1} \quad (3.13)$$

Az alábbi kapcsolat kapható $\kappa(T)$ szórásnégyzete és a kovariancia mátrix elemei között:

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \overline{(\kappa - \bar{\kappa})^2} = \overline{((\alpha - \varepsilon \cdot T^{-1}) - (\bar{\alpha} - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1}))^2} \quad (3.14)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\varepsilon}^2 T^{-2} - 2r_{\alpha\varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} T^{-1} \quad (3.15)$$

A következőkben megmutatjuk, hogy az IUPAC bizonytalanságdefiníció összhangban van a (3.15) egyenlettel. Ha $r_{ae} = \pm 1$ egységnyi korrelációt tételezünk fel, akkor (3.15) egyenlet gyökvonás után az alábbira egyszerűsödik:

$$\sigma_{\kappa}(T) = \sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\varepsilon}^2 T^{-2} - 2r_{ae}\sigma_{\alpha}\sigma_{\varepsilon}T^{-1}} = \begin{cases} \pm(\sigma_{\alpha} - \sigma_{\varepsilon}T^{-1}) & \text{ha } r_{ae} = +1 \\ \sigma_{\alpha} + \sigma_{\varepsilon}T^{-1} & \text{ha } r_{ae} = -1 \end{cases} \quad (3.16)$$

Hasonló alakra hozható az IUPAC-féle (2.3) bizonytalansági kifejezés:

$$\sigma_{\kappa}(T) = \frac{\ln 10}{2} d(T) = \frac{\ln 10}{2} d_0 + \frac{g}{2} \cdot (T^{-1} - T_0^{-1}) = \underbrace{\frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1}}_{\pm \sigma_{\alpha}} + \underbrace{\frac{g}{2} T^{-1}}_{+\sigma_{\varepsilon}} \quad (3.17)$$

A kapott lényegében kétparaméteres kifejezés az alábbi esetekben egyeztethető össze a (3.16) egyenlet alakjával:

$$\begin{aligned} \text{Ha } \frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1} > 0 & \Rightarrow \sigma_{\alpha} = +\left(\frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1}\right) \quad \text{és} \quad r_{ae} = -1 \\ \text{Ha } \frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1} = 0 & \Rightarrow \sigma_{\alpha} = 0 \quad \text{és} \quad r_{ae} = 0 \\ \text{Ha } \frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1} < 0 & \Rightarrow \sigma_{\alpha} = -\left(\frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1}\right) \quad \text{és} \quad r_{ae} = +1 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Itt felhasználtuk, hogy ha egy valószínűségi változó szórása nulla, akkor nem korrelál semmivel. Összefoglalva, a bizonytalanság megadással összhangban levő $evsf$ paraméterei az alábbi módon kaphatók meg az IUPAC bizonytalanságdefiníció d_0 és g paramétereiből:

$$\begin{aligned} \sigma_{\varepsilon} &= \sigma(E/R) = \frac{g}{2} \\ \sigma_{\alpha} &= \left| \frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1} \right| \\ r_{ae} &= -\text{sgn}\left(\frac{\ln 10}{2} d_0 - \frac{g}{2} T_0^{-1}\right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ahol a sgn függvény az előjelfüggvényt jelöli. A kinetikai adatok bizonytalanságának IUPAC-féle megadása tehát csak akkor konzisztens a (3.15) egyenlettel, ha a paraméterek közt $r_{ae} = \pm 1$ korrelációt feltételezünk.

A JPL-féle (2.7) bizonytalanságdefiníció nagyban hasonlít az IUPAC-féle (2.3) bizonytalanságdefinícióhoz, de a hőmérsékletek reciproka különbségének abszolút értékét veszi. Használó (3.16) alakra hozva a JPL-féle képletet a következőket kapjuk

$$\sigma_\kappa(T) = \ln f_{\text{JPL}}(T) = \ln f_{\text{JPL},0} + g \left| T^{-1} - T_0^{-1} \right| = \begin{cases} \overbrace{\ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1}}^{+\sigma_\alpha} + \overbrace{gT^{-1}}^{+\sigma_\varepsilon} & \text{ha } T < T_0 \\ \overbrace{\ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1}}^{+\sigma_\alpha} - \overbrace{gT^{-1}}^{+\sigma_\varepsilon} & \text{ha } T > T_0 \end{cases} \quad (3.20)$$

A kapott lényegében kétparaméteres kifejezés az alábbi esetekben egyeztethető össze a (3.16) egyenlettel:

$$\begin{aligned} \text{Ha } T < T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1} > 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha = +(\ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1}) \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} = -1 \\ \text{Ha } T < T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1} = 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha = 0 \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} = 0 \\ \text{Ha } T < T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1} < 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha = -(\ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1}) \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} = +1 \\ \text{Ha } T > T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} < 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} \text{ nem értelmezhetők} \\ \text{Ha } T > T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} = 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha = 0 \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} = 0 \\ \text{Ha } T > T_0 \text{ és } \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} > 0 &\Rightarrow \sigma_\alpha = \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} \text{ és } r_{\alpha\varepsilon} = +1 \end{aligned} \quad (3.21)$$

A kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlethez tartozó *evsf* vizsgált paraméterei az alábbi módon kaphatók meg a JPL-féle bizonytalanságdefiníció d_0 és g paramétereiből:

$$\sigma_\varepsilon = g$$

$$\sigma_\alpha = \begin{cases} \ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1} & \text{ha } T < T_0 \\ \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} & \text{ha } T > T_0 \text{ feltéve, hogy } \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} \geq 0 \end{cases} \quad (3.22)$$

$$r_{\alpha\varepsilon} = \begin{cases} -\text{sgn}(\ln f_{\text{JPL},0} - gT_0^{-1}) & \text{ha } T < T_0 \\ \text{sgn}(\ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1}) & \text{ha } T > T_0 \text{ feltéve, hogy } \ln f_{\text{JPL},0} + gT_0^{-1} \geq 0 \end{cases}$$

Ez azt jelenti, hogy nem létezik hőmérsékletfüggetlen σ_α , mivel más σ_α érték határozható meg T_0 hőmérséklet felett és alatt. Hasonlóan, eltérő $r_{\alpha\varepsilon}$ korrelációs együtthatókat kapunk T_0 hőmérséklet felett és alatt, kivéve ha $gT_0^{-1} > |\ln f_{\text{JPL},0}|$. A JPL-féle bizonytalanságdefiníció te-

hát nem egyeztethető össze az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ének hőmérsékletfüggetlen, egyértelmű létezésével.

3.1.4. Az (A, n) kétparaméteres hatványegyenlet és a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése

A megfelelő összefüggések az kétparaméteres (A, n) hatványfüggvényre:

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T \quad (3.23)$$

$$\bar{\kappa}(T) = \bar{\alpha} + \bar{n} \ln T \quad (3.24)$$

Az alábbi kapcsolat származtatható $\kappa(T)$ varianciája és a kovariancia mátrix elemei között:

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \overline{(\kappa - \bar{\kappa})^2} = \overline{((\alpha + n \ln T) - (\bar{\alpha} + \bar{n} \ln T))^2} \quad (3.25)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T \quad (3.26)$$

3.2. Az $\ln \kappa$ hőmérsékletfüggő eloszlásfüggvényének származtatása az Arrhenius-féle paraméterek együttes eloszlásfüggvényéből

Eddig mindig csak az $\bar{\alpha}$, \bar{n} , $\bar{\varepsilon}$ várhatóértékeket és a $\sigma_{\kappa}^2(T)$ szórásnégyzetet használtuk fel anélkül, hogy feltételeztünk volna bármit a $\kappa(T)$ valószínűségi változó $\rho_1(\kappa; T)$ vsf-ének illetve a (α, n, ε) valószínűségi változó $\rho_3(\alpha, n, \varepsilon)$ vsf-ének alakjáról. Ebben a fejezetben $\kappa(T)$ és (α, n, ε) vsf-einek kapcsolatát tárgyaljuk. Kiindulva abból, hogy mindkét vsf normált, az alábbi egyenlőség teremthető köztük:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} dn \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho_3(\alpha, n, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\kappa \rho_1(\kappa; T) \quad (3.27)$$

Ahhoz, hogy megkapjuk a $\rho_1(\kappa; T)$ vsf-ét a $\rho_3(\alpha, n, \varepsilon)$ vsf-ből kiindulva, integrálnunk kell $\rho_3(\alpha, n, \varepsilon)$ vsf-t az állandó κ -hoz tartozó altéren. Ehhez először is transzformáljuk a változókat (α, ε, n) -ről (κ, ε, n) -re:

$$\kappa(\alpha, n, \varepsilon; T) = \alpha + n \ln T - \varepsilon T^{-1} \Rightarrow \alpha(\kappa, n, \varepsilon; T) = \kappa - n \ln T + \varepsilon T^{-1}, \quad (3.28)$$

amihez a következő infinitezimális térfogatelem-transzformáció:

$$d\alpha dn d\varepsilon = \left| \det \frac{\partial(\alpha, n, \varepsilon)}{\partial(\kappa, n, \varepsilon)} \right| d\kappa dn d\varepsilon = \left| \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\kappa} \right)_{n, \varepsilon} \right| d\kappa dn d\varepsilon = d\kappa dn d\varepsilon \quad (3.29)$$

és a következő integrálási tartomány transzformáció szükséges:

$$(\alpha, \varepsilon, n) \in \mathfrak{R}^3 \Rightarrow (\kappa, \varepsilon, n) \in \mathfrak{R}^3 \quad (3.30)$$

A transzformációk a következő hármas-integrálhoz vezetnek:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\kappa \int_{-\infty}^{+\infty} dn \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho_3(\kappa - n \ln T + \varepsilon T^{-1}, \varepsilon, n) \quad (3.31)$$

Ezt összevetve a (3.27) egyenlet integráljával minden hőmérsékleten, a következő összefüggésre juthatunk.

$$\rho_1(\kappa; T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} dn \rho_3(\kappa - n \ln T + \varepsilon T^{-1}, \varepsilon, n) \quad (3.32)$$

Megjegyezendő, hogy a $(\alpha, n, \varepsilon) \rightarrow (\alpha, n, \kappa)$ vagy $(\alpha, n, \varepsilon) \rightarrow (\alpha, \kappa, \varepsilon)$ változó transzformációkkal is kifejezhető a $\rho_1(\kappa; T)$ vsf az $\rho_3(\alpha, n, \varepsilon)$ vsf kettősintegráljaként. Kétparaméteres Arrhenius-féle sebességi együttható kifejezés esetén a két vsf kapcsolata hasonló módon adható meg:

$$\rho_1(\kappa; T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \rho_2(\kappa + \varepsilon T^{-1}, \varepsilon) \quad (3.33)$$

Hatvány sebességi együttható kifejezés esetében a két vsf kapcsolata:

$$\rho_1(\kappa; T) = \int_{-\infty}^{+\infty} dn \rho_2(\kappa - n \ln T, n) \quad (3.34)$$

Állandó sebességi együttható kifejezés esetén pedig nem kell integrálni:

$$\rho_1(\kappa; T) = \rho_1(\alpha) \quad (3.35)$$

3.3. Különböző hőmérsékleteken vett sebességi együtthatók összefüggősége

Ebben a fejezetben belátjuk, hogy különböző hőmérsékleteken nem mintavételezhetjük $\rho_1(\kappa; T)$ eloszlásokat egymástól függetlenül az Arrhenius-féle paraméterek vsf-ének létezése miatt. Ez azt jelenti, hogy térben vagy időben változó hőmérsékletű kémiai kinetikai rendsze-

rek Monte Carlo bizonytalanságanalízise nem végezhető el $\rho_1(\kappa; T)$ ismerete alapján, hanem $\rho_3(\alpha, n, \varepsilon)$ ismeretére van szükség.

Jelöljük $\kappa(T)$ hőmérsékletfüggő valószínűségi változót T_i hőmérsékleten κ_i -vel, így az alábbi lineáris egyenletrendszer állítható fel az Arrhenius-féle paraméterek és a különböző hőmérsékleten kapott κ -k között.

$$\begin{bmatrix} 1 & \ln T_1 & -T_1^{-1} \\ 1 & \ln T_2 & -T_2^{-1} \\ 1 & \ln T_3 & -T_3^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ n \\ \varepsilon \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \kappa_1 \\ \kappa_2 \\ \kappa_3 \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

Vezessük be az alábbi jelöléseket a fenti egyenlet mátrix és vektor tagjaira:

$$\mathbf{\Theta} = \begin{bmatrix} 1 & \ln T_1 & -T_1^{-1} \\ 1 & \ln T_2 & -T_2^{-1} \\ 1 & \ln T_3 & -T_3^{-1} \end{bmatrix} \quad \mathbf{p} = \begin{bmatrix} \alpha \\ n \\ \varepsilon \end{bmatrix} \quad \mathbf{\kappa} = \begin{bmatrix} \kappa_1 \\ \kappa_2 \\ \kappa_3 \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

Ennek köszönhetően a fenti (3.36) egyenlet $\mathbf{\Theta p} = \mathbf{\kappa}$ alakra egyszerűsödik. Felhasználva, hogy három különböző hőmérsékletre tartozó $\mathbf{\Theta}$ mátrix nem szinguláris, egy változó transzformációval felírható a $\rho_{\kappa}(\mathbf{\kappa})$ és $\rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{p})$ eloszlások kapcsolata.

$$\begin{aligned} \rho_{\kappa}(\mathbf{\kappa}) d^3 \kappa &= \rho_{\kappa}(\mathbf{\Theta p}) |\det \mathbf{\Theta}| d^3 p \Rightarrow \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}) = \rho_{\kappa}(\mathbf{\Theta p}) |\det \mathbf{\Theta}| \\ \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{p}) d^3 p &= \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{\Theta}^{-1} \mathbf{\kappa}) d^3 p = \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{\Theta}^{-1} \mathbf{\kappa}) |\det \mathbf{\Theta}^{-1}| d^3 \kappa \Rightarrow \rho_{\kappa}(\mathbf{\kappa}) = \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{\Theta}^{-1} \mathbf{\kappa}) |\det \mathbf{\Theta}^{-1}| \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ha egy hőmérséklethármásra ismert κ valószínűségi változó *evsf*-e, akkor abból a fentiek értelmében egyértelműen meghatározható a három Arrhenius-féle paraméter *evsf*-e. Jelenleg a különböző hőmérsékletekre vett κ változó *evsf*-e nem, hanem csak az egyes T hőmérsékletre tartozó vsf-ei ($\rho_1(\kappa; T)$) állnak rendelkezésünkre, amelynek ismerete véges sok hőmérséklet-értéknél nem elégséges az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ének származtatásához. Másrészt, ha ismert az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-e, akkor az egyértelműen meghatározza a különböző hőmérsékleten vett κ -k *evsf*-ét is, ami általában korrelált, így a különböző hőmérsékleten nem mintavételezhetők egymástól függetlenül. Hasonló módon tárgyalhatók a kétparaméteres sebességi kifejezések, értelemszerűen két hőmérsékleti pontra tárgyalva.

A különböző hőmérsékleten vett κ valószínűségi változók Σ_{κ} kovariancia mátrixát kapcsolatba hozhatjuk az sebességi paraméterek $\Sigma_{\mathbf{p}}$ kovariancia mátrixával:

$$\Sigma_{\kappa} = \overline{(\kappa - \bar{\kappa})(\kappa - \bar{\kappa})^T} = \overline{(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})^T} \Theta^T = \Theta \Sigma_{\mathbf{p}} \Theta^T \quad (3.39)$$

Látható, hogy a Σ_{κ} kovariancia mátrix diagonálison kívüli elemei általában nem nullák, mivel a Θ mátrix általában nem diagonalizálja az Arrhenius-féle paraméterek $\Sigma_{\mathbf{p}}$ mátrixát, ezért két különböző hőmérséklethez tartozó κ valószínűségi változók általában korreláltak, így biztosan nem függetlenek, azaz nem mintavételezhetők egymástól függetlenül. Az Arrhenius-féle paraméterek $\Sigma_{\mathbf{p}}$ mátrixa szimmetrikus volta miatt sajátvektoraiból alkotott ortogonális mátrixszal diagonalizálható. Tehát olyan Θ mátrixszal alakítható diagonálissá $\Theta \Sigma_{\mathbf{p}} \Theta^T$ művelettel, amelynek sorvektorai merőlegesek egymásra, ami a tárgyalt két- és háromparaméteres sebességi együttható megadások esetében nem lehetséges a Θ mátrix szerkezete alapján a kémiai érdekes hőmérséklet tartományokban, ahol $0 < \ln T_i$, tehát $T_i < 1\text{K}$.

3.4. Normális eloszlás feltételezése

Amint korábban már tárgyaltuk a 2.1. fejezetben, az $m \cdot \sigma_{\kappa}(T)$ értéknél ($m=2$ vagy 3) csonkolt normális eloszlás természetes feltevés a $\kappa(T)$ vsf-ére minden hőmérsékleten a megadott érvényességi tartományban. A csonkoltan hőmérsékletfüggő eloszlás alakja:

$$g_1(\kappa; T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{\kappa}(T)} \exp \left[-\frac{(\kappa(T) - \bar{\kappa}(T))^2}{2\sigma_{\kappa}^2(T)} \right] \quad (3.40)$$

Célszerűnek látszik az a feltevés, hogy $\kappa(T)$ -vel homogén lineáris kapcsolatban lévő (α, n, ε) származtatott Arrhenius-féle paraméterek 2 és 3 változós vsf-ét 2 és 3 dimenziós normális valószínűségi sűrűségfüggvény alakban keressük. Az $\mathbf{p} = (\alpha, n, \varepsilon)$ Arrhenius-féle paraméterek többváltozós normális eloszlásának valószínűségi sűrűségfüggvénye az alábbi alakban írható fel $\bar{\mathbf{p}}$ várható értékeik és $\Sigma_{\mathbf{p}}$ kovariancia mátrixuk ismeretében.

$$f(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \sqrt{\det \Sigma_{\mathbf{p}}}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})^T \Sigma_{\mathbf{p}}^{-1} (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \right] \quad (3.41)$$

Ez a kifejezés akkor értelmezhető, ha az Arrhenius-féle paraméterek $\Sigma_{\mathbf{p}}$ kovariancia mátrixára nem szinguláris, azaz $\det \Sigma_{\mathbf{p}} \neq 0$ és $\Sigma_{\mathbf{p}}$ invertálható. A szinguláris esetek tárgyalásával a 3.6 fejezetben foglalkozunk. A többváltozós normális eloszlásra vonatkozó általános össze-

függéseket és az egy-, két- és háromváltozós esetre a kovariancia mátrix elemeivel kifejtett normális evsf-ek alakját a függelékben 1. fejezetében találjuk.

Megvizsgáljuk, hogy ez az alak összhangban lehet-e a $\kappa(T)$ -re egyelőre csonkolatlannak tekintett normális eloszlással. Ha a csonkolatlan együttes normális $g_3(\alpha, n, \varepsilon)$ vagy $g_2(\alpha, n)$ vagy $g_2(\alpha, \varepsilon)$ vsf-ét integráljuk állandó κ -jú altér felett a 3.2. fejezetben leírtak szerint valamely T hőmérsékleten, akkor megkapjuk a $\rho_1(\kappa; T)$ vsf-t.

$$\begin{aligned}
 g_1(\kappa; T) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} dn g_3(\kappa - n \cdot \ln T + \varepsilon T^{-1}, \varepsilon, n) \\
 g_1(\kappa; T) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dn g_2(\kappa - n \ln T, n) \\
 g_1(\kappa; T) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon g_2(\kappa + \varepsilon T^{-1}, \varepsilon)
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Az integrálokat analitikus algebrai programcsomaggal meghatároztuk és mindhárom esetben egydimenziós normális eloszlást kaptunk, amelynek várható érték és szórás paraméterei meghatározhatók a függvényből. A kiindulási és kapott eloszlások várható értékei, szórásai és korrelációi között a vártak megfelelően azok az összefüggések álltak fenn, amit a 3.1 fejezetben általánosan, eloszlástól függetlenül levezettünk.

Az együttes eloszlásokat utólagosan kell csonkolnunk, hogy a $\kappa(T)$ -re megadott megbízhatósági tartományon belül maradjanak bármely T hőmérsékleten a $[T_1, T_2]$ intervallumban:

$$|\kappa - \bar{\kappa}(T)| \leq m \cdot \sigma_{\kappa}(T) \tag{3.43}$$

Mivel $m \geq 2$, ezért $\kappa(T)$ értékeknek legalább 95%-a a megbízhatósági intervallumba esik normális eloszlást feltételezve, így a csonkolás csak kis mértékben változtatja meg az (α, n, ε) paraméterek kovariancia mátrixának elemeit és az evsf-ük normáltságát, így $\kappa(T)$ szórása és az (α, n, ε) paraméterek kovariancia mátrixa elemeinek 3.1. fejezetben tárgyalt kapcsolata jó közelítéssel igaz marad. Megállapíthatjuk, hogy az (α, n, ε) paraméterek együttes normális eloszlásának feltételezése utólagos csonkolással a nem engedélyezett $\kappa(T)$ értékeket eredményező (α, n, ε) értékeknél nagyon jó közelítéssel megadja a csonkolt normális eloszlású $\kappa(T)$ -hez tartozó együttes eloszlásfüggvényt.

3.5. Az Arrhenius-féle paraméterek normális együttes valószínűségi sűrűségfüggvények meghatározása az adatbázisokban található bizonytalansági adatok alapján

A 3.1. fejezetben a $\sigma_\kappa^2(T)$ hőmérsékletfüggésére levezetett egyenletek a bizonytalanságok hőmérsékletfüggésére közvetlenül átirthatók $\sigma_\kappa(T)$ és a bizonytalanságok közti kapcsolatok ismeretében, amelyek a következők az égéstudományi, az IUPAC és a JPL adatbázisokban:

$$\begin{aligned} f(T) &= \frac{3}{\ln 10} \sigma_\kappa(T) \\ d(T) &= \frac{2}{\ln 10} \sigma_\kappa(T) \\ \ln(f_{\text{JPL}}(T)) &= \sigma_\kappa(T) \end{aligned} \quad (3.44)$$

A fenti egyenletek bal oldalát a továbbiakban egységesen $F(T)$ -vel, a $\sigma_\kappa(T)$ együtthatóját pedig M -mel jelölve egységes alakban adhatjuk meg az $F(T)$ bizonytalanságoknak a függését $\sigma_\kappa(T)$ -tól. A háromparaméteres Arrhenius-féle sebességi együttható kifejezés esetén a bizonytalanságot legalább hat hőmérsékleten ismernünk kell, hogy az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének kovariancia mátrixát meghatározhassuk.

$$F(T) = M \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + \sigma_n^2 \ln^2 T - 2r_{\alpha\varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1} - 2r_{\varepsilon n} \sigma_\varepsilon \sigma_n T^{-1} \ln T + 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T} \quad (3.45)$$

Ezen kívül mindig figyelembe kell vennünk a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3) és (3.4) egyenletekben definiált feltételeket. A kétparaméteres Arrhenius-féle sebességi együttható kifejezés esetében a bizonytalanságot legalább három hőmérsékleten kell ismernünk, hogy az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének kovariancia mátrixát meghatározhassuk.

$$F(T) = M \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} - 2r_{\alpha\varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1}} \quad (3.46)$$

A kétparaméteres hatványfüggvény sebességi együttható kifejezés esetében a bizonytalanságot szintén legalább három hőmérsékleten kell ismernünk, hogy az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének kovariancia mátrixát meghatározhassuk:

$$F(T) = M \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T} \quad (3.47)$$

Az egyparaméteres állandó sebességi együttható esetén a bizonytalanságot elég mindössze egy hőmérsékleten ismernünk:

$$F(T) = M\sigma_\alpha \quad (3.48)$$

Ha a szükségesnél kevesebb adat áll rendelkezésünkre, akkor feltételezésekkel kell élnünk, amelyek többé-kevésbé, de mindig valamennyire önkényesek. Egyrészt csökkenthetjük a meghatározandó paraméterek számát, azáltal hogy egyes korrelációkat egységnyinek (± 1) feltételezünk. Ez reális feltevésnek tűnhet Hébergernek és munkatársainak [3], továbbá Najmknak és munkatársainak [4] az eredményei alapján, hiszen szerintük a mérésekből az Arrhenius-féle paraméterek csak erősen korreláltan határozhatók meg. Az egységnyinek feltételezett korrelációk előjelét válasszuk meg úgy, hogy minél jobb illeszkedést kapjunk a bizonytalansági adatokra. Vehetjük egyes Arrhenius-féle paraméterek szórásait és így azok korrelációit is nullának. Mivel az A tényező mindig jelen van a $k(T)$ kifejezésében, ezért α sohasem nulla és így feltehetően σ_α szintén sohasem nulla. Mindezeket figyelembe véve a 3.1. táblázatban összefoglalt egyszerűsített alakokhoz juthatunk.

eset	σ_n	σ_ε	$r_{\alpha n}$	$r_{\alpha \varepsilon}$	$r_{n \varepsilon}$	$\sigma_\kappa(T) > 0$
0	0	0	0	0	0	σ_α
2r	+	0	$r_{\alpha n}$	0	0	$\sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T}$
2+			+1			$\sigma_\alpha + \sigma_n \ln T$
2-			-1			$\pm \sigma_\alpha \mp \sigma_n \ln T$
3r	0	+	0	$r_{\alpha \varepsilon}$	0	$\sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1}}$
3+				+1		$\pm \sigma_\alpha \mp \sigma_\varepsilon T^{-1}$
3-				-1		$\sigma_\alpha + \sigma_\varepsilon T^{-1}$
23	+	+	$\nabla 1$	$\nabla 1$	$\nabla 1$	$\nabla \sigma_\alpha \nabla \sigma_n \ln T \nabla \sigma_\varepsilon T^{-1}$

3.1. táblázat Az $\ln k$ szórásának ($\sigma_\kappa(T)$) egyszerűsített alakú hőmérsékletfüggései az Arrhenius-féle paraméterek kovariancia mátrixa elemeinek speciális értékei esetében.

Egy másik lehetőség, ha az adatpontok számát növeljük két adott bizonytalanság adat között lineáris interpolációt alkalmazva a sebességi együttható kifejezésének megfelelő linearizált alak szerinti hőmérsékletskálán. Ekkor valójában szintén az erős korreláció feltéte-

lezésével élünk, ugyanis $\sigma_x(T)$ annál inkább lineáris lesz T^{-1} vagy $\ln T$ függvényében, minél inkább teljes négyzet lesz a (3.44), (3.45) és (3.46) egyenletek gyökälatti kifejezése, azaz minél inkább egységnyi lesz az Arrhenius-féle paraméterek korrelációja.

Ha a bizonytalanság több pontban ismert, mint ami a megfelelő számú kovariancia mátrix elemeinek meghatározásához szükséges, akkor végezhetünk legkisebb négyzetes függvényillesztést a legjobb egyezést eredményező paraméterek megtalálásához. Illesztés során mindig figyelembe kell vennünk a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3) és (3.4) egyenletekben definiált feltételeket.

Ha az egy- vagy kétparaméteres sebességi együttható kifejezés esetében az illesztett görbe nagy hibával adja vissza a bizonytalanság adatokat és legalább 3 vagy 6 adat áll rendelkezésünkre, akkor feltételezhetünk a hiányzó, avagy nullának tekintett Arrhenius-féle paraméterekre nem nulla szórást és köztük nem nulla korrelációkat. Így például a konstans sebességi kifejezés esetén n vagy ε szórására nem nulla értéket feltételezve, hőmérséklettel változó bizonytalanságokat tudunk illeszteni.

3.6. Az együttes valószínűségi sűrűségfüggvény értelmezése szinguláris kovariancia mátrix esetén

3.6.1. Általános tárgyalás

Az Arrhenius-féle paraméterek Σ_p kovariancia mátrixa akkor szinguláris, ha Σ_p sajátértékei között megtalálható a nulla. Ekkor a többdimenziós együttes normális eloszlás egy alacsonyabb dimenziós normális eloszlássá fajul el és a változók lehetséges felvett értékeinek egy vagy több független lineáris kombinációja meghatározottá válik. Az új eloszlás levezetésére hívjuk segítségül az együttes normális eloszlás vszf-ének karakterisztikus függvényét háromparaméteres ($N = 3$) esetben.

$$\phi(\mathbf{u}; \mathbf{p}, \Sigma_p) = \exp \left[i \mathbf{\bar{p}}^T \mathbf{u} - \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \Sigma_p \mathbf{u} \right] \quad (3.49)$$

A Σ_p mátrix szimmetrikus, így sajátvektoraiból kiválasztható ortonormált bázis, amikből mint oszlopvektorokból alkotott \mathbf{O} ortogonális mátrixszal diagonalizálható.

$$\mathbf{O}^T \Sigma_p \mathbf{O} = \Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad \mathbf{O} = [\mathbf{o}_1 \quad \mathbf{o}_2 \quad \mathbf{o}_3] \quad \mathbf{O}^T \mathbf{O} = \mathbf{O} \mathbf{O}^T = \mathbf{I} \quad (3.50)$$

Ahol \mathbf{O} az ortonormált sajátvektorokat tartalmazó ortogonális mátrix ($\mathbf{O}^{-1} = \mathbf{O}^T$), Λ a sajátvektorokat tartalmazó diagonális mátrix, amiről tegyük fel, hogy csökkenő sorrendben tartal-

mazza a sajátértékeket. Mivel a Σ_p mátrixról feltettük, hogy pozitív szemidefinit, ezért sajátértékei nem-negatívak, így a nulla sajátértékek Λ főátlója végén találhatóak. Ennek figyelembevételével a karakterisztikus függvény kitevőjében lévő kvadratikusság alak átírható:

$$\mathbf{u}^T \Sigma_p \mathbf{u} = \mathbf{u}^T \mathbf{O} \mathbf{O}^T \Sigma_p \mathbf{O} \mathbf{O}^T \mathbf{u} = \mathbf{q}^T \Lambda \mathbf{q} = \sum_{i=1}^N \lambda_i q_i^2 = \sum_{i=1}^{N_p} \lambda_i q_i^2 \quad (3.51)$$

ahol bevezettük a $q_i = \mathbf{o}_i^T \mathbf{u}$ és $\mathbf{q}^T = [q_1 \quad q_2 \quad q_3]$ jelöléseket, illetve N_p a pozitív sajátértékeket jelöli. A (3.51) egyenlet összegzésében a nulla sajátértékekhez tartozó indexekre elhagyható az összegzés. A pozitív (jelölés: P alsóindex, N_p darab) és a zérus (jelölés: Z alsóindex, N_Z darab) sajátértékek száma szerint ($N = N_p + N_Z$) szerint bontuk fel \oplus művelettel jelölt direktösszegekre a Λ mátrixot és \mathbf{q} vektort.

$$\Lambda = \Lambda_p \oplus \Lambda_Z \quad \mathbf{q} = \mathbf{q}_p \oplus \mathbf{q}_Z \quad (3.52)$$

Későbbiekben során ezen a jelölésen ezt a felbontást értjük más vektorok esetében is. Az új jelölésekkel a karakterisztikus függvény exponensében lévő kifejezések átírhatók:

$$\bar{\mathbf{p}}^T \mathbf{u} = \bar{\mathbf{p}}^T \mathbf{O} \mathbf{O}^T \mathbf{u} = (\mathbf{O}^T \bar{\mathbf{p}}_p^T)^T (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p + (\mathbf{O}^T \bar{\mathbf{p}}_Z^T)^T (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_Z \quad (3.53)$$

$$\mathbf{u}^T \Sigma_p \mathbf{u} = \mathbf{q}^T \Lambda \mathbf{q} = \mathbf{q}_p^T \Lambda_p \mathbf{q}_p = (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p^T \Lambda_p (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p \quad (3.54)$$

Ennek felhasználásával átírható a karakterisztikus függvény:

$$\phi(\mathbf{u}; \mathbf{p}, \Sigma_p) = \exp \left[i (\mathbf{O}^T \bar{\mathbf{p}}_p^T)^T (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p - \frac{1}{2} (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p^T \Lambda_p (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_p \right] \exp \left[i (\mathbf{O}^T \bar{\mathbf{p}}_Z^T)^T (\mathbf{O}^T \mathbf{u})_Z \right] \quad (3.55)$$

A fenti karakterisztikus függvény inverz Fourier-transzformációjával megkapható az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-e, ami azonban csak az általánosított függvényeket felhasználva, azaz disztribúciók segítségével adható meg:

$$f(\mathbf{p}) = \frac{\exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{O}^T (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}))_p^T \Lambda_p^{-1} (\mathbf{O}^T (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}))_p \right]}{(2\pi)^{N_p/2} \sqrt{\det \Lambda_p}} \cdot \delta^{N_Z} ((\mathbf{O}^T (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}))_Z) \quad (3.56)$$

Első tényezője a nem nulla sajátértékekhez tartozó ortogonális \mathbf{o}_i sajátirányokban N_p -dimenziós korrelálatlan normális vsf-ét definiálja az Arrhenius-féle paraméterek $(\mathbf{O}^T \mathbf{p})_p$ lineáris kombinációinak. A különböző $(\mathbf{O}^T \mathbf{p})_p$ irányokban vett normális eloszlások korrelálatlanok, varianciáikat a Λ_p diagonális mátrix elemei adják. Második tényezője N_Z -dimenziós

Dirac-féle delta disztribúciót definíál az Arrhenius-féle paraméterek $(\mathbf{O}^T \mathbf{p})_z$ lineáris kombinációira. Ez utóbbi egy kényszerfeltételt, korrelációt jelent az Arrhenius-féle paraméterek között, miszerint a nulla sajátértékhez tartozó sajátvektorok által meghatározott irányokban nem szóródhatnak. A korrelálatlanság következményeként a tényezők szétbonthatók \mathbf{o}_i sajátírányok menti egy-dimenziós normális eloszlások és Dirac-féle delta disztribúciók szorzatára.

$$f(\mathbf{p}) = \prod_{i=1}^N f_i(\mathbf{p}) = \prod_{i=1}^{N_p} \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{o}_i^T(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}))^T \lambda_i^{-1}(\mathbf{o}_i^T(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}))\right]}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\det \lambda_i}} \cdot \prod_{j=N_p+1}^{N_p+N_z} \delta(\mathbf{o}_j^T(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})) \quad (3.57)$$

Tekintsük a többparaméteres sebességi együttható kifejezések paramétereinek kovariancia mátrixait és azok determinánsait.

$$\begin{aligned} \det \Sigma_{\mathbf{p}} &= \sigma_{\alpha}^2 \sigma_n^2 (1 - r_{cn}^2) \\ \det \Sigma_{\mathbf{p}} &= \sigma_{\alpha}^2 \sigma_{\varepsilon}^2 (1 - r_{ae}^2) \\ \det \Sigma_{\mathbf{p}} &= \sigma_{\alpha}^2 \sigma_n^2 \sigma_{\varepsilon}^2 (1 - r_{cn}^2 - r_{ae}^2 - r_{ne}^2 + 2r_{cn} r_{ae} r_{ne}) \end{aligned} \quad (3.58)$$

A kovariancia mátrix akkor szinguláris, ha determinánsa nulla.

3.6.2. Szinguláris kétparaméteres eset: $r_{cn} = \pm 1$, $r_{ae} = \pm 1$

Feltételezve, hogy a szórások nem nullák, kétparaméteres esetben $r_{cn} = \pm 1$ és $r_{ae} = \pm 1$ esetén lehet a kovariancia mátrix szinguláris. Az $r_{cn} = \pm 1$ esetében sajátértékek és a sajátvektorok az alábbiak:

$$\text{Ha } r_{cn} = \pm 1 \quad \lambda_1 = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \quad \mathbf{o}_1 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \begin{bmatrix} \sigma_{\alpha} \\ r_{cn} \sigma_n \end{bmatrix} \quad \lambda_2 = 0 \quad \mathbf{o}_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \begin{bmatrix} \sigma_n \\ -r_{cn} \sigma_{\alpha} \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

Az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-je az alábbi lesz:

$$f(\alpha, n) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2(\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2)} \left(\frac{\sigma_{\alpha}(\alpha - \bar{\alpha}) + r_{cn} \sigma_n(n - \bar{n})}{\sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2}} \right)^2\right]}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2}} \cdot \delta\left(\frac{\sigma_n(\alpha - \bar{\alpha}) - r_{cn} \sigma_{\alpha}(n - \bar{n})}{\sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2}}\right) \quad (3.60)$$

Ebben az esetben az eloszlás egydimenziós normális eloszlással fajul el, ami szorzódik egy Dirac-féle delta disztribúcióval, ami $(\alpha - \bar{\alpha}) / \sigma_{\alpha} = r_{cn}(n - \bar{n}) / \sigma_n$ lineáris kényszerrel ró ki a válto-

zókra. Ez a kényszer megköveteli, hogy $\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}$ vektor \mathbf{o}_1 vektorral párhuzamos legyen, így bevezethetünk egy közös t új változót.

$$t = \mathbf{o}_1^T (\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}}) \quad \text{és} \quad \mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}} \parallel \mathbf{o}_1 \Rightarrow \mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}} + \mathbf{o}_1 t \quad (3.61)$$

Az új, t változóra felírható eloszlás 0 várhatóértékű és $\sqrt{\mathcal{L}_1}$ szórású normális eloszlású lesz, amelynek sűrűségfüggvénye és a hozzátartozó Arrhenius-féle paraméterek:

$$f_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2}} \exp \left[-\frac{t^2}{2(\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2)} \right] \quad \begin{bmatrix} \alpha \\ n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\alpha} \\ \bar{n} \end{bmatrix} + \frac{1}{\sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2}} \begin{bmatrix} \sigma_\alpha \\ r_{\alpha n} \sigma_n \end{bmatrix} \cdot t \quad (3.62)$$

Azonos módon tárgyalható az $r_{\alpha\epsilon} = \pm 1$ esete.

3.6.3. Szinguláris háromparaméteres eset: $r_{\alpha n} = \pm 1$ vagy $r_{\alpha\epsilon} = \pm 1$ vagy $r_{n\epsilon} = \pm 1$

A háromparaméteres esetben, ha az egyik korrelációs együttható egységnyi ($r_{\alpha n} = \pm 1$ vagy $r_{\alpha\epsilon} = \pm 1$ vagy $r_{n\epsilon} = \pm 1$) akkor a kovariancia mátrix szinguláris lesz. Ekkor a (3.4) egyenlet alapján belátható, hogy a másik két korrelációs együttható (r_2, r_3) abszolút értékben egyenlő lesz, előjelük viszonyát pedig az első előjele határozza meg: $r_3 = r_1 r_2$, ahol $r_1 = \pm 1$. Az $r_{\alpha n} = \pm 1$ esetet vizsgálva a nulla sajátértékhez tartozó sajátvektor az alábbi.

$$\text{ha } r_{\alpha n} = \pm 1 \quad \mathbf{o}_3^T = \frac{1}{\sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2}} [\sigma_n \quad -r_{\alpha n} \sigma_\alpha \quad 0] \quad (3.63)$$

Ebben az esetben az eloszlás kétdimenziós normális eloszlássá fajul el, ami szorozódik egy Dirac-féle delta disztribúcióval, ami az 3.6.2 fejezetben tárgyalt, kétparaméteres esethez hasonlóan $(\alpha - \bar{\alpha})/\sigma_\alpha = r_{\alpha n} (n - \bar{n})/\sigma_n$ lineáris kényszert ró ki a változókra. A (3.59) egyenlet-nél tárgyaltakhoz hasonlóan az $(\alpha - \bar{\alpha})$ és $(n - \bar{n})$ változók helyett bevezethető egy közös, $t = \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2} (\alpha - \bar{\alpha})/\sigma_\alpha$ változó, amely várható értéke 0, szórása pedig $\sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2}$ lesz. A t és az ϵ változó együtt $r_{\alpha\epsilon} = r_{\alpha n}$ korrelációs együtthatójú, kétdimenziós normális eloszlást fog alkotni, amely tárgyalása már a nem szinguláris eset szerint történhet. Azonos módon tárgyalhatók az $r_{\alpha\epsilon} = \pm 1$ és az $r_{n\epsilon} = \pm 1$ esetek.

3.6.4. Szinguláris háromparaméteres eset: $r_{an}r_{ae}r_{ne} = 1$

Háromparaméteres esetben a kovariancia mátrix úgy is szinguláris lehet, ha a mindegyik korrelációs együttható egységnyi. Ekkor a (3.4) egyenlet alapján belátható, hogy $r_{an}r_{ae}r_{ne} = 1$ kapcsolat áll fenn a korrelációs együtthatók közt. Ekkor a nem nulla sajátérték:

$$\text{ha } r_{an}r_{ae}r_{ne} = 1 \quad \lambda_1 = \sigma_\alpha^2 + \sigma_n^2 + \sigma_\varepsilon^2 \quad \mathbf{o}_1^T = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} [\sigma_\alpha \quad r_{an}\sigma_n \quad r_{ae}\sigma_\varepsilon] \quad (3.64)$$

Ebben az esetben az eloszlás egydimenziós normális eloszlássá fajul el, ami szorozódik két Dirac-féle delta disztribúcióval, amik az előbb tárgyalt kétparaméteres esethez hasonlóan $(\alpha - \bar{\alpha})/\sigma_\alpha = r_{an}(n - \bar{n})/\sigma_n = r_{ae}(\varepsilon - \bar{\varepsilon})/\sigma_\varepsilon$ lineáris kényszereket rónak ki a változókra. A (3.60) egyenletnél tárgyaltakhoz hasonlóan bevezethető egy $t = \mathbf{o}_1^T(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})$ változó, aminek eloszlása normális lesz, amely sűrűségfüggvénye és a hozzátartozó Arrhenius-paraméterek a következők:

$$f_1(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\lambda_1}} \exp\left[-\frac{t^2}{2\lambda_1}\right] \quad \mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}} + \mathbf{o}_1 t \quad (3.65)$$

3.7. Példák az Arrhenius-paraméterek normális együttes valószínűségi sűrűségfüggvényeinek meghatározására az adatbázisokban található bizonytalansági adatok alapján

A korábbi fejezetekben kidolgozott elmélet alapján meghatároztuk néhány reakció Arrhenius-féle paramétereinek *evsf*-ét. A vizsgált reakcióinkat Baulch és munkatársai [8] és JPL [9] által végzett kinetikai adatkiértékelésekből választottuk. Az IUPAC által kiértékelte reakciókra nem végeztünk vizsgálatot, mivel azok Arrhenius-féle paraméterei kovariancia mátrixának elemei a (3.19) egyenlet kifejezései alapján egyértelműen megadhatók. A vizsgált reakciók adatai a 3.2. táblázatban és a hozzájuk tartozó Arrhenius-paraméterek normális *evsf*-ének meghatározott paraméterei pedig a 3.3. táblázatban találhatók.

#	reakció	α	n	ε / K	$T_1 - T_2$	bizonytalanság	M	hiv.
R1	$\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	32,134	-	13930	1000 K - 4000 K	2000 K: 0,2; 4000 K: 0,3; 1000 K: 0,4	$\frac{3}{\ln 10}$	[8]
R2	$\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	32,317	-0,2	-	100 K - 2500 K	300 K: 0,1; 100 K: 0,3; 2500 K: 0,4		
R3	$\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$	28,605	-	-	600 K - 1000 K	600-800 K: 0,3; 1000 K: 0,5		
R4	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{termékek}$	16,422	1,88	92	220 K - 2000 K	300-1000 K: 0,1; 220 K: 0,3; 2000 K: 0,3		
R5	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	32,218	-	-60	200 K - 400 K	JPL-féle megadás: $f(298\text{K})=1,15, g=45$	1	[9]

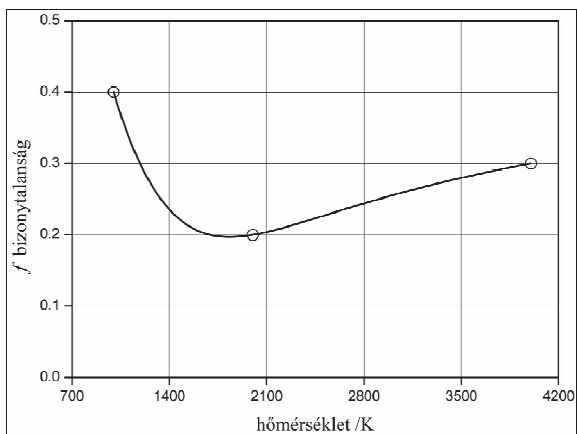
3.2. táblázat Példareakciók adatai Baulch és munkatársai közleményéből [8] és a JPL [9] adatkiértékelésből.

#	α_a	σ_n	σ_e / K	r_{an}	r_{ae}	r_{ne}
R1	0,3545	-	587,9	-	0,9045	-
R2	0,9699	0,1621	-	-0,9979	-	-
R3a	5,951	0,9093	-	-0,9995	-	-
R3b	1,110	-	752,0	-	0,9884	-
R4	3,427	0,4627	253,6	-0,9997	1,000	-0,9997
R5	0,4111	-	109,9	-	0,9415	-

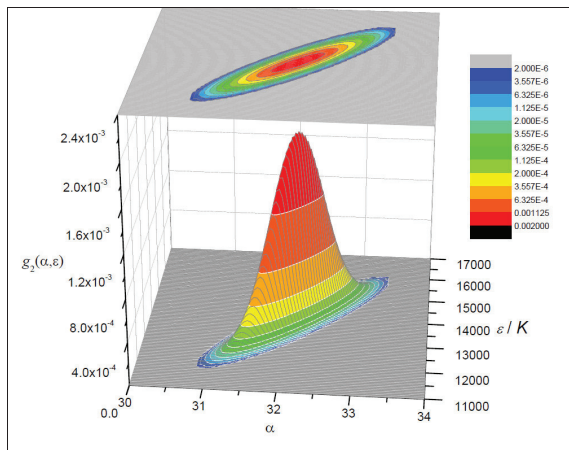
3.3 táblázat Az együttes normális eloszlások meghatározott paramétereit az egyes reakciókra

1. példa: (A, ε) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet

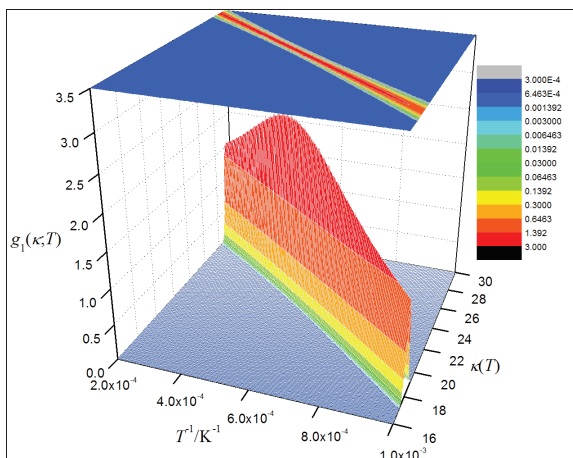
Az R1 reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggése (A, ε) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlettel adott. Bizonytalanságai két szélsőséges és egy köztes hőmérsékleti pontban adtak. Ez a három pont egyértelműen meghatározza az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ét. Az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének paramétereit a (3.46) egyenlet mindhárom hőmérsékleten történő egyidejű kielégítésével határoztuk meg. A kapott értékek kielégítették a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3.) egyenletben definiált feltételeket is. Az adatbázisban megadott és az Arrhenius-féle paraméterek illesztett normális *evsf*-ből számolt bizonytalanságok hőmérsékletfüggései a 3.1. ábrán láthatók. A 3.2. ábrán az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-e látható. A 3.3. ábrán a κ normális *vsf*-ének hőmérsékletfüggése látható. A 3.4. ábrán a csonkolás nélkül és csonkolással kapott Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-eiből számolt $\kappa(T)$ *vsf*-ek szórásainak hőmérsékletfüggései láthatók. Kis eltérés tapasztalható a két görbe között, ami megerősíti feltevésünk jogosságát, miszerint jó közelíthető normális *evsf*-nyel az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-e, ha κ eloszlása minden hőmérsékleten a várható értéktől távol, $3\sigma_\kappa(T)$ távolságra csonkolt normális eloszlás.



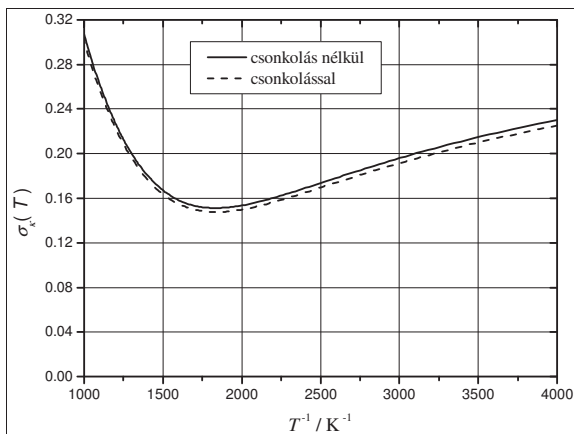
3.1. ábra Az R1 reakció sebességi együtthatója az eredeti Arrhenius-féle egyenlet szerint változik hőmérséklettel. Bizonytalanságai 1000 K, 2000 K és 4000 K hőmérsékleteken adottak (körök). A bizonytalanság-hőmérséklet függvényt (folytonos vonal) az $\alpha = \ln A$ és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ének illesztett paramétereiből számoltuk.



3.2 ábra Az R1 reakció esetében megállapított Arrhenius-féle paraméterek együttes normális valószínűségi sűrűségfüggvénye (csomkolás nélkül), ahol $\alpha = \ln A$ és $\varepsilon = E/R$. Erős korreláció figyelhető meg a két paraméter között.



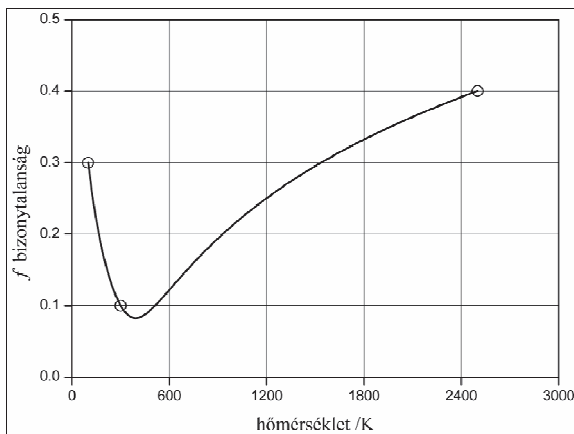
3.3 ábra Az R1 reakció $\kappa = \ln k$ sebességi együtthatója valószínűségi sűrűségfüggvényének hőmérsékletfüggése (csonkolás nélkül).



3.4 ábra Az R1 reakció esetében a csonkolás nélkül és a csonkolással kapott Arrhenius-féle paraméterek normális $evsf$ -eiből számolt $\kappa = \ln k$ valószínűségi sűrűségfüggvénye szórásának változása a hőmérséklet függvényében.

2. példa: (A, n) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet

Az R2 reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését kétparaméteres hatványkifejezéssel adják meg. Bizonytalanságát három hőmérsékleten adták meg. Ez a három pont egyértelműen meghatározza az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ét. Ezeket a paramétereket a (3.47) egyenlet mindhárom hőmérsékleten történő egyidejű kielégítésével határoztuk meg. A kapott értékek kielégítették a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3.) egyenletben definiált feltételeket is. Az adatbázisban megadott és az Arrhenius-féle paraméterek illesztett normális *evsf*-ből számolt bizonytalanságok hőmérsékletfüggése a 3.5. ábrán látható. A meghatározott paraméterek szerint α és n között erős antikorréláció ($r_{\alpha n} = -0,9979$) van, aminek következtében a kétdimenziós *evsf*-ük egydimenziós *vsf*-é fajul el a 3.6.2. fejezetben leírtak szerint.



3.5. ábra Az R2 reakció sebességi együtthatója hatványfüggvény szerint változik a hőmérséklettel. Bizonytalanságai 100 K, 300 K és 2500 K hőmérsékleteken adottak (körök). A bizonytalanság-hőmérséklet függvényt (folytonos vonal) $\alpha = \ln A$ és n Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ének illesztett paramétereiből számoltuk.

3. példa: (A) egyparaméteres „Arrhenius-féle” egyenlet

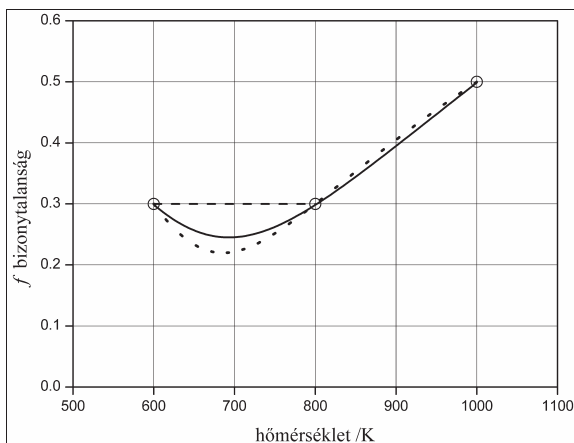
Az R3 reakció sebességi együtthatója állandó a hőmérséklet függvényében. Bizonytalansága adott 1000 K hőmérsékleten és 600 K - 800 K hőmérséklet intervallumban, ahol értéke az 1000K-en megadott értéktől eltérő állandó. A 3.1.4. és 3.5. fejezetben tárgyaltak alapján a

hőmérsékletfüggő bizonytalanság csakis úgy értelmezhető hőmérsékletfüggetlen sebességi együttható esetén, ha a hiányzó Arrhenius-féle paraméterekre nem nulla szórást és korrelációkat tételezünk fel. Az állandó bizonytalanságú 600 K - 800 K hőmérsékletintervallumból a szélső pontokat használtuk a kovariancia mátrix elemeinek meghatározásához, mivel a megállapítandó bizonytalanságfüggvény csak kisebb vagy egyenlő lehet a mért adatok bizonytalanságánál. Egy adott hőmérsékleten akkor lehet kisebb a javasolt bizonytalanságfüggvény az adatbázisbeli megadott bizonytalanságnál, ha más pontokban megadott bizonytalanságok az együttes eloszlásfüggvény létezése miatt nála kisebb bizonytalanságot jósolnak arra a hőmérsékletre.

Az n szórására nullától eltérő értéket feltételezve, ez a három pont egyértelműen meghatározza az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ét. Ezeket a paramétereket a (3.47) egyenlet mindhárom hőmérsékleten történő egyidejű kielégítésével határoztuk meg. A kapott értékek kielégítették a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3.) egyenletben definiált feltételeket is. Megvizsgáltuk azt az esetet is, amikor az n szórása helyett az ε szórására tételeztük fel nullától eltérő értéket a hőmérséklettel változó bizonytalanságok értelmezéséhez.

Az adatbázisban megadott és az Arrhenius-féle paraméterek illesztett normális *evsf*-ből számolt bizonytalanságok hőmérsékletfüggései szintén a 3.6. ábrán láthatók. A 3.6. ábra alapján megállapítható, hogy az n szórására való nullától eltérő érték feltételezése az adatbázisbeli adatokat, egészen pontosan a 600 K - 800 K hőmérséklet intervallumbeli állandó bizonytalanságot jobban visszaadta, mint ε szórására való nullától eltérő érték feltételezése, így az előbbi hipotézis fogadtuk el.

A meghatározott paraméterek szerint α és n között erős antikorrreláció ($r_m = -0,9995$) van, aminek következtében a kétdimenziós *evsf*-ük egydimenziós *vsf*-é fajul el a 3.6.2. fejezetben leírtak szerint.



3.6. ábra Az R3 reakció sebességi együtthatója állandó a hőmérséklet függvényében. Bizonytalanságai 600 K - 800K hőmérséklet intervallumban (szaggatott vonal) és 1000K hőmérsékleten adottak. A hőmérsékletfüggő bizonytalanság értelmezéséhez az egyik esetben n , a másik esetben pedig $\varepsilon = E/R$ szórására tételeztünk fel nullától eltérő értéket az $\bar{n} = 0$ illetve $\bar{\varepsilon} = 0$ névleges értékek mellett. A bizonytalanság-hőmérséklet függvények (folytonos és pontozott vonalú görbék) paramétereit, azaz $\alpha = \ln A$ és n illetve az $\alpha = \ln A$ és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének a paramétereit a kiválasztott pontokbeli bizonytalanságok (körök) alapján határoztuk meg.

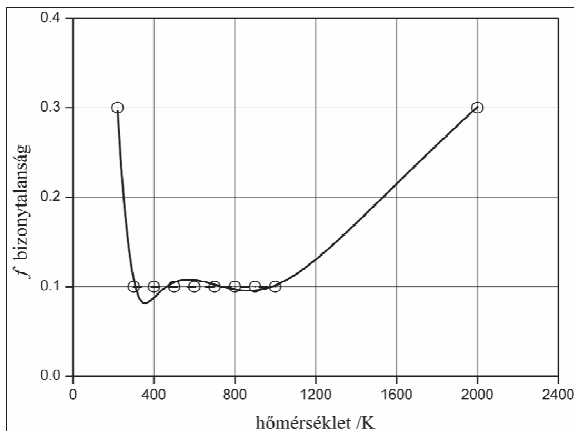
4. példa: (A,n, ε) egyparaméteres Arrhenius-féle egyenlet

Az R4 reakció sebességi együtthatója a kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlet szerint változik a hőmérséklettel. Bizonytalansága a 300 K - 100K hőmérséklet intervallumban, valamint 220K és 2000K hőmérsékleten adottak.

Az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének meghatározásához 6 pontban kell ismernünk a bizonytalanságot. Ehhez a szélsőséges hőmérsékleti pontok mellett a 300 K - 1000K hőmérséklet intervallumban további 8 pontot vettünk fel 100 K fokonként. A kiválasztott pontokra a (3.45.) egyenletben definiált görbét illesztettük legkisebb négyzetek módszerével a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3.) egyenletben definiált mellékfeltételek mellett. A görbe kis hibával illeszkedett a kiválasztott pontokra, a meghatározott szórások relatív hibái 4% alatt voltak, a korrelációk hibái nem befolyásolták jelentősen ± 1 értékektől va-

ló távolságukat. Az adatbázisban megadott és az Arrhenius-féle paraméterek illesztett normális *evsf*-ből számolt bizonytalanságok hőmérsékletfüggései a 3.7. ábrán láthatók.

Az illesztett paraméterek szerint az α és n és ε Arrhenius-paraméterek között közel egy-ségnyi korrelációk ($r_{\alpha n} = -0,9997$, $r_{\alpha \varepsilon} = 1$, $r_{n \varepsilon} = -0,9997$) vannak, aminek következtében a háromdimenziós *evsf*-ük egydimenziós *vsf*-é fajul el a 3.6.4. fejezetben leírtak szerint.



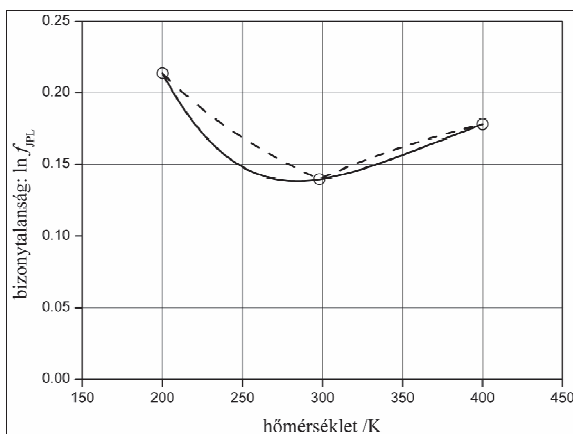
3.7. ábra Az R4 reakció sebességi együtthatója a kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlet szerint változik a hőmérséklettel. Bizonytalansága a 300 K - 100K hőmérsékletintervallumban (szaggatott vonal), 220K és 2000K hőmérsékleten adottak. A bizonytalanság–hőmérséklet függvény (folytonos vonal) paramétereit, azaz $\alpha = \ln A$, n és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének a paramétereit a kiválasztott pontokbeli bizonytalanságok (körök) alapján határoztuk meg.

5. példa: (A, ε) kétparaméteres Arrhenius-féle egyenlet, JPL-típusú bizonytalanság

Az R5 reakció sebességi együtthatója az eredeti Arrhenius-féle egyenlet szerint változik a hőmérséklettel. Bizonytalansága a 200 K - 400K hőmérsékletintervallumban a (2.7.) egyenlet szerinti formában adottak.

Az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének meghatározásához 3 pontban kell ismernünk a bizonytalanságot. A megállapítandó bizonytalanságfüggvény csak kisebb vagy egyenlő lehet a mért adatok bizonytalanságánál, ezért hogy elkerüljük a JPL bizonytalanság

görbével való metszés lehetőségét, a meghatározáshoz a szobahőmérsékletet és a két szélsőséges hőmérsékleti pontot választottuk ki. Ez a három pont egyértelműen meghatározza az Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ét. Ezeket a paramétereket a (3.46.) egyenlet mindhárom hőmérsékleten történő egyidejű kielégítésével határoztuk meg. A kapott értékek kielégítették a szórásokra és a korrelációkra fennálló, (3.3.) egyenletben definiált feltételeket is. Az adatbázisban megadott és az Arrhenius-féle paraméterek illesztett normális *evsf*-ből számolt bizonytalanságok hőmérsékletfüggései a 3.8. ábrán láthatók. Az illesztett paraméterek szerint az α és ε Arrhenius-paraméterek között jelentős antikorrreláció ($r_{\alpha\varepsilon} = -0,9415$) van, így a kétdimenziós eloszlás keskeny, de még nem tekinthető elfajultnak.



3.8. ábra Az R5 reakció sebességi együtthatója az eredeti Arrhenius-féle összefüggés szerint változik a hőmérséklettel. Bizonytalanságai a JPL kinetikai adatbázis szerint a 200 K - 400K hőmérsékletintervallumban (szaggatott vonal) ismertek. Ez a megadás nem egyeztethető össze az Arrhenius-féle paraméterek *evsf*-ének hőmérsékletfüggetlen, egyértelmű létezésével a 3.1.5. fejezetben tárgyaltak szerint. A javasolt, fizikailag reális bizonytalanság-hőmérséklet függvény (folytonos vonal) paramétereit, azaz $\alpha = \ln A$ és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-féle paraméterek normális *evsf*-ének a paramétereit a kiválasztott pontokbeli bizonytalanságok (körök) alapján határoztuk meg.

4. Reakciómechanizmusok redukciója a szimulációs hiba minimalizálásával

4.1. Hibafüggvények

A mechanizmusredukció hatékonyságát a fontos anyagfajták koncentrációi hibafüggvényével követhetjük. Fontos megemlíteni, hogy egy fontos kvantitatív tulajdonság (pl. a gyuladási idő) szintén lehet része egy hibafüggvénynek. Míg a relatív hiba túlhangsúlyozza a kis koncentrációk nagy relatív eltérését, addig az abszolút hibák csak nagy abszolút koncentráció eltérésekre érzékenyek. Általánosan alkalmazható hibamérő-számnak ugyanakkor az alábbi vegyes hibafüggvény.

A hibákat számos pontban számoljuk, amik lehetnek időben logaritmikusan vagy lineárisan eloszlva, ahogy azt a probléma igényli. A i -edik fontos anyagfajta lokális hibáját a t_j időpontban jelöljük $\delta_i(t_j)$ -vel és definiáljuk az alábbi vegyes hibafüggvénnyel:

$$\delta_i(t_j) = 2 \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_i^{\text{teljes}}(t_j) + c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}}} \approx \begin{cases} \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_i^{\text{full}}(t_j)} & \text{if } c_i^{\text{teljes}}(t_j) \sim c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} \\ \frac{c_i^{\text{red}}(t_j) - c_i^{\text{teljes}}(t_j)}{c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} / 2} & \text{if } c_i^{\text{teljes}}(t_j) \ll c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} \end{cases} \quad (4.1)$$

ahol $c_i^{\text{teljes}}(t_j)$ és $c_i^{\text{red}}(t_j)$ az i -edik anyagfajta koncentrációi a t_j időpontban a teljes és a redukált mechanizmusokkal számolva, és $c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}}$ az i -edik anyagfajta teljes mechanizmussal számolt maximális koncentrációértéke a kiválasztott időpontok felett.

$$c_{i,\text{MAX}}^{\text{teljes}} = \max_j c_i^{\text{teljes}}(t_j) \quad (4.2)$$

A 4.2-ben definiált a vegyes hibafüggvény biztosítja, hogy a maximálishoz közeli koncentrációértékek esetén relatív hibaként fog viselkedni.

$$\delta_{i,\text{MAX}} = \max_j |\delta_i(t_j)| \quad (4.3)$$

$$\delta_{\text{MAX}} = \max_i \delta_{i,\text{MAX}} \quad (4.4)$$

A fontos anyagfajták középhibái (root mean square error, $\delta_{i,\text{RMS}}$) alapján definiálunk egy globális középhibát (δ_{RMS}):

$$\delta_{\text{L,RMS}} = \left(n_i^{-1} \sum_j \delta_i(t_j)^2 \right)^{1/2} \quad (4.5)$$

$$\delta_{\text{RMS}} = \left(n_{\text{fontos}}^{-1} \sum_i \delta_{\text{L,RMS}}^2 \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

ahol n_i az időpontok száma és n_{fontos} a fontos anyagfajták száma. A δ_{MAX} és δ_{RMS} hibafüggvények a maximális és az átlagos eltéréseket jellemzik a redukált és a teljes mechanizmussal számított eredmények között.

Ez a hibaszámítás általában megfelelő, de más lehetséges hibadefiníciók is alkalmazhatók. Például egy másik lehetséges hibadefiníció figyelembe veheti a kezdeti időpont hibáját, aminek átáramlásos reaktorkísérletek szimulációjakor lehet jelentősége a kezdeti időpont bizonytalansága miatt. Redukált mechanizmusokkal szemben gyakran támasztott elvárás, hogy visszaadja a rendszer olyan fontos jellemzőit, mint például a gyulladási idő a gyulladási modellekben és a lángsebesség a lamináris lángokban. A fenti hibafüggvények az eredeti és a redukált mechanizmusokkal számított koncentrácioprofilok eltérését mérik, de hasonló módon mutathatnák a szimulált fontos jellemzők eltérését is. A hibafüggvény nagyon eltérő szimulációs körülményeknél is figyelembe veheti egyidejűleg a szimulációs hibát. Ebben az esetben a kapott redukált reakciómechanizmus alkalmazható lesz minden vizsgált tartományban.

4.2. Anyagfajták eltávolítása szimulációs hiba minimalizálásán alapuló konnektivitási módszerrel (SEM-CM)

4.2.1. Kiegészítő készlet, élő anyagfajta, konzisztens mechanizmus

Az eredeti konnektivitási módszer egyik hiányossága, hogy a szükséges anyagfajtákat azonosítja a szükséges reakciók helyett. A CM módszer szerint a felesleges anyagfajták minden reakcióját törlik a redukált mechanizmus létrehozásakor, ami hibát okozhat. Például tekintsük az $A + B \rightarrow C$ irreverzibilis reakciót és tegyük fel, hogy az A anyagfajta fontos. A CM módszer kiválasztja a B anyagot, de a C anyagot nem, mivel míg a B anyagfajta koncentrációjának megváltozása megváltoztatja az A anyagfajta termelődési sebességét, addig a C anyagfajta koncentrációjának megváltoztatása nincs rá hatással arra. Így a CM algoritmus szerint az a reakció nem kerül be a redukált mechanizmusba.

Ezen csapda elkerülésére az anyagfajták lehetséges hatásos kombinációit, azaz reakciókba csoportosulásait már a szükséges anyagfajták kiválasztásánál figyelembe kell venni. Ahelyett,

hogy egyedi anyagfajtákat választunk ki, anyagfajták azon kombinációi azonosítjuk, amelyek legalább egy új reakciónak a beválasztását eredményezik a redukált mechanizmusba. Ezen anyagfajta kombinációkra bevezetjük a „kiegészítő készlet” elnevezést.

Egy *kiegészítő készlet* olyan anyagfajtákból áll, amelyek még nem lettek beválasztva a redukált mechanizmusba, de ha ezeket bevennénk a jelenleg kiválasztott anyagfajták közé, akkor legalább egy új reakció bekerülne a redukált mechanizmusba.

Fontos megemlíteni, hogy e definíció szerint a kiegészítő készletek uniója is kiegészítő készlet. A fenti példában, míg a B anyagfajta önmagában nem alkot kiegészítő készletet, addig B és C együttesen már azt alkotnak. Az inert anyagfajtákat szintén kiegészítő készletnek kell tekinteni, hogy a redukált mechanizmusba bekerülhessenek esetleges fontos fizikai hatások miatt.

Polytatva az előző példát, tételizzük fel, hogy mechanizmusunk az alábbi reakciókból áll: $A + B \rightarrow C$ és $D \rightarrow B$. Legyen az A és D anyagfajták kezdeti koncentrációja nullától eltérő és legyen A az egyedüli fontos anyagfajta. Az első beválasztási lépésben B és C anyagfajták és a hozzájuk tartozó $A+B \rightarrow C$ reakció is kiválasztódik. A kapott egylépéses mechanizmusban azonban a B anyagfajta koncentrációja mindig nulla lesz, mivel nincs képződési reakcióútja az inicializált anyagfajtákból. Egy kémiai értelemszerű részmechanizmus létrehozásához a $D \rightarrow B$ reakciólépést is be kell vennünk. Biztosítani kell, hogy egy kémiai értelemszerű redukált mechanizmusban minden anyagnak legyen képződési reakcióútja az adott körülmények alatt, a mechanizmus építési eljárás minden szintjén. Emiatt bevezetjük az „élő anyagfajta” és a „konzisztens mechanizmus” elnevezéseket.

Egy anyagfajta *élő anyagfajta*nak hívunk, ha a kezdeti koncentrációja nem nulla, vagy beáramlik a reaktorba (pl. a jól kevert reaktorba beáramló elegyben nem nulla a koncentrációja) vagy kémiai reakcióban képződik. Az élő anyagfajta listája függ a mechanizmustól és a kezdeti (vagy perem-) feltételektől. Egy *mechanizmust konzisztensnek* hívunk, ha minden anyagfajta benne legalább egy körülménynél élő.

4.2.2. A SEM-CM eljárás

A szimulációs hiba minimalizálásán alapuló konnektivitási módszer (Simulation Error Minimization Connectivity Method, SEM-CM) az alábbi módon foglalható össze. Kiindulva n_{fontos} darab fontos anyagfajtából, a hozzájuk erősen csatoló kiegészítő készleteket minden egyes időpontban hozzájuk adjuk és az így képzett redukált mechanizmusokat szükség esetén

konzisztenssé tesszük. Az összetett modellt szimuláljuk minden egyes redukált mechanizmussal és az anyagfajta készletüket a hibáikkal együtt eltávolítjuk egy adatbázisban.

Ezután az adatbázisban megkeressük azt az $n_{\text{fontos}} + 1$ anyagfajtából álló készletet, amelyiknek a legkisebb a hibája és rá alkalmazva megismételjük az eljárást. Ha nincs $n_{\text{fontos}} + 1$ anyagfajta tartalmazó készlet az adatbázisban, akkor az $n_{\text{fontos}} + 2$, $n_{\text{fontos}} + 3$, ... anyagfajta tartalmazó készlet után keresünk az adatbázisban. A mechanizmusépítést akkor szakítjuk félbe, amikor adott anyagfajta-számnál a legkisebb hibájú redukált mechanizmus szimulációs hibája kisebb lesz, mint a szükséges hibaküszöb. Így konzisztens redukált mechanizmusok sorozata jön létre, amelyek hibái általában folyamatosan csökkennek a anyagfajta számának növekedésével. A SEM-CM algoritmus folyamatábrája a 4.1. ábrán látható és az eljárást alább részletezzük.

4.2.3. Kezdlépés (i)

Az első lépésben szimulációt hajtunk végre a teljes mechanizmussal. A koncentráció-készleteket és a lognormált Jacobi-féle mátrixokat számos kiválasztott időpontban elmentjük és a mechanizmus redukációs eljárást ezekben a pontokban hajtjuk végre. Kezdetben a kiválasztott anyagfajta csoportja csak a fontos anyagfajtaikat tartalmazza.

4.2.4. Kiegészítő készletek azonosítása (ii)

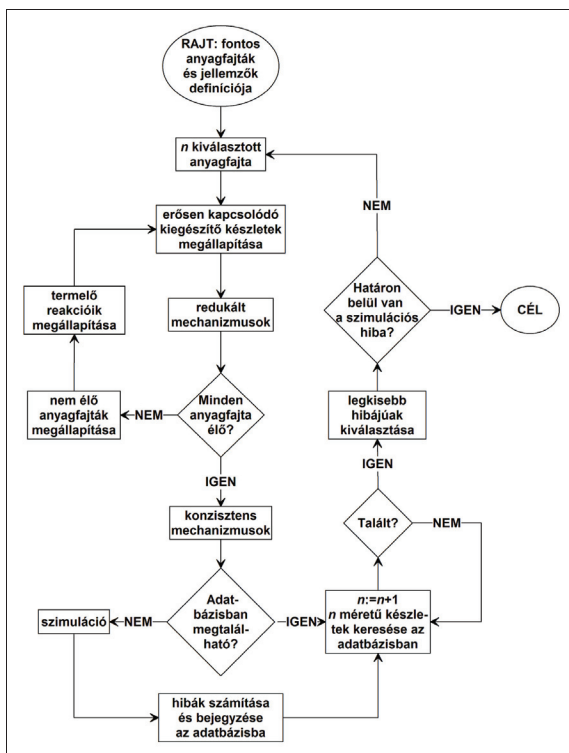
A pillanatnyi n kiválasztott anyagfajtából álló csoporthoz megkeressük a kiegészítő készleteket. A kiegészítő készleteket úgy kaphatjuk meg, hogy az első reakció anyagfajtái közül elhagyjuk azokat, amelyek már ki lettek választva. Ha legalább egy anyagfajta visszamarad, akkor ezek az anyagfajta alkotják az első kiegészítő készletet. Ugyanígy végigmenve az összes reakciólépésen a kiegészítő készletek egy listáját kapjuk. Fontos megemlíteni, hogy az így kapott kiegészítő készletek között lehetnek azonosak, tartalmazhatják egymást és átfedhetnek is. Mivel nem lényeges, hogy egy kiegészítő készletet mely reakció anyagfajtaiból kaptunk elhagyással, ezért a továbbiakban csak a különböző kiegészítő készleteket vizsgáljuk.

4.2.5. A kiegészítő készletek rangsorolása (iii)

Az n_k darab anyagfajta tartalmazó k -edik kiegészítő készlet közvetlen kapcsolódási erősségét a kiválasztott anyagfajta csoportjához a (2.10) egyenletben definiált B_i értékeknek a kiegészítő készlet anyagfajtaira vett átlagával jellemezhetjük a következő egyenlet szerint:

$$C_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k. \text{ készlet}} B_i = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k. \text{ készlet}} \sum_{j \in \text{csoport}} \bar{J}_{ij}^2 \quad (3.7)$$

A kiegészítő készleteket C_k kapcsolódásaik alapján rangsorolhatjuk. Az átlagolásra azért van szükség, mert az egyik reakcióból kapott kiegészítő készlet valódi részzhalmaza lehet egy másik reakcióból kapott kiegészítő készletnek, így az utóbbi mindig előrébb szerepelne a rangsorban. Ez nem lenne előnyös, mivel egyrészt lehetséges, hogy csak felesleges anyagfajtákkal nagyobb nála, másrészt a redukált mechanizmust a lehető legkisebb lépésekben akarjuk felépíteni, hogy minél több lehetőségünk legyen a legjobb hibacsökkenési út megtalálására.



4.1. ábra A SEM -CM eljárás folyamatábrája.

Szükséges az inert anyagfajták egyanyagos kiegészítő készletként való kezelése, hogy a fenti rangsorolásba bekerüljenek és harmadik testként vagy nyomáseffektusokban való fontosság esetén beválasztódjanak a csoportba. Ezek az effektusok megjelennek a Jacobi-féle mátrix elemeiben, így hozzájárulnak C_k értékéhez is.

4.2.6. Kiterjesztett komplementer készletek létrehozása (iv)

Számos kiegészítő készletnek lehet hasonlóan erős kapcsolódása a kiválasztott anyagfajták csoportjához, ezért célszerű többet megvizsgálni közülük egy időpontban, hogy megtaláljuk az optimális utat a szimulációs hiba csökkentéséhez. Az „ m mélységig” történő mechanizmusépítési eljárás az azt értjük, hogy a kiegészítő készletek rangsorában az első m kiegészítő készlet mindegyikét megvizsgáljuk. Mindegyiket külön-külön adjuk hozzá a pillanatnyilag kiválasztott anyagfajták csoportjához, aminek következtében egy időpontban m darab ún. kiterjesztett készletet kapunk.

4.2.7. Konzisztens redukált mechanizmusok létrehozása (v)

A következő lépésben az egyes időpontokban megállapított kiterjesztett készleteket ellenőrizzük, hogy minden anyagfajtájuk élő-e. Ha mindegyikük élő, akkor a teljes mechanizmus azon reakciólépései, amelyek csak ezen anyagfajtákat tartalmazzák, konzisztens mechanizmust alkotnak. Ha vannak köztük nem élő anyagfajták, akkor az őket termelő reakciólépéseket megkeressük és a hozzájuk tartozó kiegészítő készleteket megállapítjuk. Egy anyagfajtát élőnek tekintünk egy adott t_N időpontban, ha képződhetett élő anyagfajtákból azt megelőzően. Ehhez bevezetjük az $\overline{\mathbf{M}}$ mátrixot, amelynek elemeit a lognormált Jacobi-féle mátrix megfelelő elemei abszolút értékének az első időponttól az aktuális időpontig vett értékeinek maximumával definiálunk.

$$\overline{\mathbf{M}}_{ij}(t_N) = \max_{t_L \leq t_N} |\overline{\mathbf{J}}_{ij}(t_L)| \quad (3.8)$$

A kiterjesztett készlet nem élő anyagait termelő reakciókból megállapított kiegészítő készletek közül a k -adik kiegészítő készletnek a kiterjesztett készlet nem élő anyagfajtáihoz való kapcsolódását méri az $\overline{\mathbf{M}}$ mátrix elemeiből számított alábbi \overline{C}_k érték:

$$\overline{C}_k = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k, \text{ készlet}} \overline{B}_i = \frac{1}{n_k} \sum_{i \in k, \text{ készlet}} \sum_{j \text{ nem-élő}} \overline{\mathbf{M}}_{ij}^2 \quad (3.9)$$

Ezen termelő reakciókat leíró kiegészítő készleteket rangsorolhatjuk a \overline{C}_k értékeik alapján. A legmagasabban rangsorolt kiegészítő készlet anyagaival bővítjük a kiterjesztett anyagfajta

készletünket. Az eljárás mindaddig ismételjük, amíg nem lesz minden kiválasztott anyagfajta élő. Összefoglalva, a (iv) lépésben létrehozott kiterjesztett anyagfajta készleteket szükség esetén az (v) lépésben élővé tesszük és létrehozuk a hozzájuk tartozó konzisztens redukált reakciómechanizmusokat.

4.2.8. Szimulációk és hibaadatbázis felépítése (vi)

Minden egyes különböző redukált mechanizmus hatékonyságát szimulációval megvizsgáljuk és a hozzátartozó szimulációs hibával jellemezzük. A későbbiek során tárgyaltak szerint a (ii)-(v) lépéseket általában többször is el fogjuk végezni különböző anyagfajta készletekből kiindulva, ezért ugyanazt a kiterjesztett készletet többször is megkaphatjuk: például ugyanazt az $n + 2$ anyagfajta tartalmazó készletet megkaphatjuk egy n méretű és egy $n + 1$ méretű, vagy két különböző n méretű készletből kiindulva is. Az esetleges ismételt szimulációk elkerülésére egy adatbázist hozunk létre, amelynek minden bejegyzése egy kiterjesztett anyagfajta készletet és a hozzátartozó δ_{MAX} és δ_{RMS} szimulációs hibákat tartalmazza. Minden szimulációt megelőzően ellenőrizzük, hogy a vizsgált anyagfajta-készlet nem-e szerepel már az adatbázisban, mert ha igen akkor a szimulációját nem kell megismételnünk.

4.2.9. Új ciklus kezdése (vii)

Az adatbázisban megvizsgáljuk azokat a készleteket, amelyek a legkevesebb anyagfajta tartalmazzák az n -nél több anyagfajta tartalmazó készletek közül. Ezen készletek általában $n + 1$ anyagfajta tartalmaznak, és mivel anyagfajtaikban különböznek, ezért δ_{RMS} és δ_{MAX} hibáikban is eltérnek.

A fő célunk a δ_{MAX} maximális hiba csökkentése a mechanizmusépítési eljárás során. Ezért ésszerűnek látszik az a feltevés, hogy azt a készletet válasszuk ki az adatbázisból, amelyhez a legkisebb δ_{MAX} szimulációs hiba tartozik. Azonban a δ_{MAX} hiba csak azon mechanizmusváltoztatásokra érzékeny, amelyek azon anyagfajta koncentráció profiljaiban okoznak jelentős változást, amelyek $\delta_{\text{i,MAX}}$ hibája a δ_{MAX} hibához közel van. Így δ_{MAX} hiba néha egyáltalán nem változik új anyagfajta hozzáadásával. Ezzel szemben a δ_{RMS} hiba érzékeny a fontos anyagfajta koncentrációprofiljában lévő minden változásra, mivel az összes fontos anyagfajta összes időpontbeli hibájából adódik össze értéke. Fő célunk azonban jelentős csökkenés elérése a δ_{MAX} hibában, ami ellenben nem mindig jelentkezik jelentős csökkenésként a δ_{RMS} hibában a vizsgált időpontok és fontos anyagfajta esetleges nagy száma miatt, főleg akkor

nem ha a δ_{MAX} érték a legnagyobb $\delta_{\text{I,MAX}}$ hibájú fontos anyagfajta koncentráció profiljának egy éles, időben erősen lokalizált hibájából származik.

Tapasztalatunk szerint a δ_{MAX} -hibakontrolált részmechanizmus-építés a csúcsok magasságának és idejének jó visszaadását eredményezi, míg δ_{RMS} hiba kontrolált részmechanizmus építés egy kis átlagos eltérést eredményez. Csak a δ_{RMS} , vagy csak a δ_{MAX} hiba figyelembevétele a részmechanizmus felépítésénél nem bizonyul hatékony eljárásnak, ezért mindkettőt vizsgáljuk.

A legkisebb δ_{MAX} hibájú készletet választjuk ki azon készletek közül, amelyek a legkevesebb anyagfajta tartalmazzák az n -nél több anyagfajta készletek közül. Ha ennek hibája a kívánt hibaküszöb alatt van, akkor az anyagfajta eltávolítási redukción befejezettnek tekintjük.

Ha a legkisebb δ_{MAX} hibájú készlet hibája a kívánt hibaküszöb felett volt, akkor kiválasztottuk az azonos méretű legkisebb δ_{RMS} hibájú készletet is, amely olykor a legkisebb δ_{MAX} hibájú készlettel megegyezett. Ezután az egy vagy kettő kiválasztott készlet mindegyikével végrehajtjuk a mechanizmusépítési eljárás (i)-(vi) lépéseit.

4.2.10. Új eljárás indítása megnövelt mélységgel (viii)

Az (i)-(vii) lépések eredményeként felépül egy anyagfajta készletekből és hibáikból álló adatbázis, amelyből minden egyes előforduló anyagfajta-számmal a legkisebb δ_{MAX} hibájú anyagfajta-készletet azonosítjuk. Elvben nem biztosított, hogy ezek δ_{MAX} hibája monoton módon csökken az anyagfajta számával, de a numerikus vizsgálatainkban azt találtuk, hogy alacsony hibaértékekig (5%) ez jól teljesül.

A fenti algoritmus (iv) lépésben az első m kiegészítő készlet hozzáadását vizsgáljuk. Az m vizsgálódási mélység növelésével, azaz a hozzáadási variációk növelésével egy hozzáadási lépés után törvényszerűen legalább olyan kicsi hibájú, de sokszor még kisebb hibájú redukált mechanizmusokat kapunk azonos anyagfajta-számokra. Tapasztalatunk szerint azonban több hozzáadási ciklus után a kisebb m mélységű vizsgálódásokkal kapott mechanizmusok hibája alacsonyabb lehet, mint a nagyobb mélységgel kapottaké.

Ezzel szemben, ha először alacsony m mélységgel vizsgálódunk, majd egyre nagyobb és nagyobb (például $m+1$, $2m$, $4m$, stb) mélységgel, de mindig közös hibaadatbázisba dolgozva, akkor a nagyobb mélységű eljárás nem fog rosszabb eredményeket szolgáltatni a kisebb mélységű eljárás eredményeinél, mivel azok által eltárolt adatbázis bejegyzéseket is felhasználta. Így egyre jobb és jobb eredményeket kaphatunk a vizsgálódási mélység növelésével.

4.3. Reakciók eltávolítása a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló PCAF módszerrel (SEM-PCAF)

A fenti eljárás az anyagfajták számában eltérő, konzisztens kis hibájú mechanizmusok sorozatát eredményezi. Ezek a mechanizmusok még tovább redukálhatóak a felesleges reakciók eltávolításával. Tapasztalatunk szerint a felesleges reakciók eltávolítása eredményezheti a redukált mechanizmus lényegesen gyorsabb szimulációját, ellenben a szimulációs hibát általában nem tudja számottevően csökkenteni.

A felesleges reakciók azonosítására az \bar{F} lognormált sebességérzékenységi mátrix főkomponens analízisét (PCAF) használtuk. A lognormált sebességérzékenységi mátrixot az 2.2 fejezetben definiáltuk. A módszer elérhető a KINALC programcsomag PCAF opciójaként [51].

4.3.1. A felesleges reakciók azonosítása (i)

A főkomponens analízis elvégzéséhez a felhasználónak javasolnia kell egy vagy több sajátérték és sajátvektor-komponens küszöböt. Növelve a küszöbértékeket kis lépésekben további reakciók távolítódhatnak el a mechanizmusból. Ez viszonylag kicsi, de nem monoton változást okoz a fontos anyagfajták hibáiban. Emiatt nem lehetséges az optimális küszöbértékeket megtalálni kevéslépéses szisztematikus eljárásban.

A PCAF eljárást ezért úgy módosítottuk, hogy megkeressük az összes olyan kis küszöbérték-párt, ami eltérő konzisztens részmechanizmusra vezet. Ehhez az egyes vizsgálati időpontokban eltávolítjuk a sajátértékeket és a hozzájuk tartozó sajátvektor komponenseket. Mivel minden egyes sajátvektor-komponens a vele azonos sorszámú reakciót jellemzi, ezért az egyes reakciókhoz tartozó párok közül eltávolítjuk azokat, amelyekre teljesül, hogy létezik másik olyan pár, amelynek mindkét komponense nagyobb nála, mivel ez a reakció kiválasztása szempontjából már nem hordoz többletinformációt. Ezt minden reakcióra elvégezve a megmaradó sajátérték és a sajátvektor-komponens párok listáját egyesítjük és rájuk, mint küszöbpárokat tekintünk. A küszöbpárokat növekvő sajátértékek szerint és azon belül a sajátvektor-komponensek növekvő abszolút értéke szerint sorba rakjuk.

Az első küszöbpárral az eltávolított sajátérték és sajátvektor adatok alapján gyorsan végre tudjuk hajtani a főkomponens analízisen alapuló reakció kiválasztást, aminek eredményeként egy redukált mechanizmust kapunk. Megvizsgáljuk, hogy a kapott mechanizmus konzisztens-e, azaz a kiindulási redukált mechanizmus összes anyagfajtája élő-e. Ha nem találtuk konzisztensnek, akkor a hozzátartozó küszöbérték-párt túlságosan nagyknak ítéltük meg és a kapott részmechanizmust elvetettük. Továbbá a küszöbérték listából eltávolítjuk az ugyanazon saját-

értékhez tartozó, de abszolút értékben nagyobb sajátvektor-komponensű küszöbpárt, mivel annak alkalmazása szintén nem vezetne konzisztens mechanizmusra. Végigmenve így az összes küszöbpáron számos, anyagfajtaikban azonos, de reakcióikban eltérő konzisztens redukált mechanizmust kapunk.

4.3.2. Leggyorsabban szimulálható kis hibájú mechanizmus megkeresése (ii)

Minden konzisztens mechanizmussal szimulációt hajtunk végre és a szimulációhoz szükséges időket és δ_{MAX} hibájukat eltároljuk. Általában nagyon sok redukált mechanizmus hibája esik a legkisebb hibájú redukált mechanizmus hibájához közel. Azonban ezek a mechanizmusok lényegesen eltérhetnek a reakciók számát és így a szimulációs idejüket is illetően. A cél az, hogy megtaláljuk a leggyorsabb mechanizmust az összes kis hibájú redukált mechanizmus közül. Azokat a mechanizmusokat, amelyeknek δ_{MAX} hibája nem nagyobb, mint a legkisebb δ_{MAX} hibájú mechanizmus hibájának egy adott kevés százalékkal megnövelt értéke tovább vizsgáljuk. Számításainkban 2%-ot alkalmaztunk, ami alapján például egy 5%-os legkisebb δ_{MAX} hibánál minden olyan mechanizmust megvizsgáltunk volna, amelynek δ_{MAX} hibája 5.1%-nál nem nagyobb. Ezen mechanizmusok közül a leggyorsabban szimulálható fogadjuk el, mint ajánlott redukált mechanizmust. Az SEM-CM módszer elnevezésének analógiájára, az itt leírt eljárást szimulációs hiba minimalizálásán alapuló PCAF (Simulation Error Minimization PCAF, SEM-PCAF) módszernek neveztük el.

Az anyagfajta eltávolítás után kapott redukált mechanizmusból a reakciólépések eltávolítása egyaránt javíthatja és ronthatja is a szimulációs eredmények egyezését a teljes mechanizmussal számolt eredményekkel. A SEM-PCAF eljárás lehetővé teszi azon reakciólépések kiválasztását, amelyek eltávolítása javítja a redukált mechanizmus szimulációs eredményeit. A legtöbb esetben kismértékű hibacsökkenés érhető el a SEM-PCAF reakcióeltávolítás alkalmazásával.

4.4. Mechanizmus redukciós példa: gázfázisú kémia a szilárd-oxid üzemanyagcellákban

Az elektromos hajtású járművek egyik lehetséges jövőbeli áramforrásai a szilárd-oxid üzemanyagcella (solid-oxide fuel cells, SOFC's). Egyik nagy előnyük, hogy szénhidrogén üzemanyagokkal üzemeltethetők [57-58]. Az üzemanyag-cella működésekor, levegőt adagolnak a földgázhoz, hogy megelőzzék a nem kívánatos lerakódások képződését. A mechanizmusnak tehát le kell tudnia írnia a metán parciális oxidációját nagy konverzióig.

Anthony Dean és munkatársai kifejlesztettek egy nagy reakció mechanizmust [59] a földgázzal üzemeltetett SOFC-ek anódszatórnája gázfázisú kémiájának leírására. Ez a mechanizmus azonban, a nagy mérete miatt nem használható az üzemanyagcella geometria- és működési körülmény szerinti számítógépes optimalizására. A célunk az volt, hogy létrehozzunk egy redukált mechanizmust, ami kis hibán belül visszaadja az eredeti mechanizmus szimulációs eredményeit minden nagy koncentrációjú anyagfajtára. A teljes mechanizmus 343 reaktív anyagfajta továbbá inert N_2 és Ar anyagfajtaikat tartalmazott. Az üzemanyagcella anódszatórnájában uralkodó körülmények között, ezen inert gázok nem vesznek részt a kémiai reakciókban, de jelenlétükkel befolyásolják a többi anyagfajta kémiai átalakulásait a harmadik testet tartalmazó reakciókon keresztül. A reaktív anyagfajtaik szén, oxigén és hidrogén elemeket tartalmaznak. Az eredeti mechanizmus 3418 reverzibilis és 38 irreverzibilis reakciót tartalmaz. A reverzibilis reakciókat átalakítottuk irreverzibilis párokká a MECHMOD [51] program segítségével. Az így kapott mechanizmus 6874 irreverzibilis reakciót tartalmazott.

A szilárd-oxid üzemanyagcellák működési körülményei széles körülmények közt változnak. Olyan kezdeti paramétereket választottunk a szimulációinkhoz, amelyek jól jellemzik a SOFC-ek működését: a hőmérsékletet 900 °C-nak (1173,15 K) és a nyomást 1 atm-nak (101325 Pa) választottuk. A szimulációkat izoterm és izobár körülményeknél végeztük el. A kezdeti keverék összetétele 30 tf% metán és 70 tf% levegő volt. A levegő összetételére 79 tf% nitrogént és 21 tf% oxigént tételeztünk fel.

A mechanizmus Chemkin formátumban állt rendelkezésünkre. A sajátfejlesztésű TRANS Fortran programmal átalakítottuk a mechanizmust a sajátfejlesztésű TIBOX Fortran programunk számára, ami a szimulációkat végezte el, a Chemkin programmal teljesen egyező szimulációs eredményeket szolgáltatva, de lényegesen rugalmasabb alkalmazást lehetővé téve. Az SEM-CM anyagfajta-redukciós eljárást a SEMCM nevű sajátfejlesztésű Fortran programmal végeztük, ami a TIBOX-ot hívta a részmechanizmusok szimulációjához. A SEM-PCAF reakció eltávolítási eljárást a sajátfejlesztésű SEMPCAF nevű Fortran programmal hajtottuk végre, ami a főkomponens analízis elvégzéséhez a KINALC programot, a részmechanizmusok szimulációjához pedig a TIBOX programot hívta.

Az DRG, DRG és DRGEP redukciós módszereket a sajátfejlesztésű DRG Fortran programmal végeztük. Szintén beprogramoztam a DRG és DRGEP módszerek legújabb fejlesztéseit: a lineáris időredukciót [42], a két-lépéses redukciót (újrakezdés) [42], a DRGASA módszert [44] és a DRGEP módszer esetében a skálázást [47] és a csoport-alapú egyíthetőket [47]. A CM módszert a KINALC programcsomag egy módosított verziójával végeztem [51].

Alacsony abszolút és relatív toleranciákat (10^{-12} mol cm⁻³ és 10^{-5}) alkalmaztam a szimulációk során a numerikus integrálok elvégzésekor a pontos hibaszámításhoz. A lokális hibákat 121 időpontban számoltam a 0,001 s és 1000 s közötti időintervallumban, logaritmikus skálán egyenletesen elosztva, ami 20 pontot jelentett nagyságrendenként. Ezen pontok mindegyikét használtam az anyagfajta- és a reakcióeltávolítási eljárások során is. Azokat az anyagfajtákat tekintettem fontosnak, amelyek múltörtjei meghaladták a 0,001-et. Ez a következő 12 anyagfajta jelentette: CH₄, N₂, O₂, H₂, H₂O, CH₂O, CO, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ és C₆H₆ (benzol). A mechanizmus redukció céljából azt tűztük ki, hogy ezekre az anyagfajtákra vonatkozóan a redukált mechanizmus 5% δ_{MAX} hibán belül adja vissza a teljes mechanizmussal számolt koncentrációprofilokat.

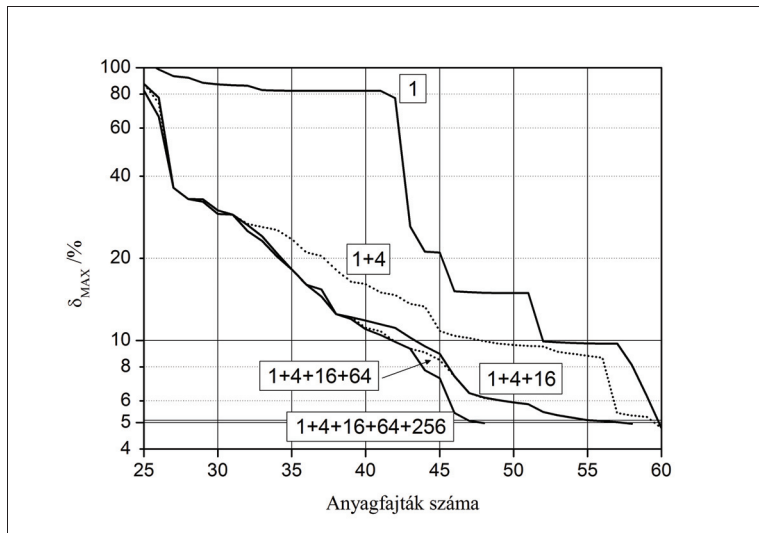
Mindegyik vizsgált redukciós eljárás számos, különböző anyagfajta-számú redukált mechanizmust szolgáltatott. Így egy-egy görbét lehetett készíteni a δ_{MAX} hibáikat az anyagfajták számának függvényében ábrázolva, aminek pontjait a könnyebb követhetőség érdekében egyenes vonallal összekötve ábrázoltuk. Fontos megemlíteni, hogy a kevés anyagfajta tartalmazó redukált mechanizmusok nagyon nagy δ_{MAX} hibákat adnak, így ezek ábrázolásától eltekintettünk a későbbiek során. Egy mechanizmus redukciós eljárás annál hatékonyabb minél korábban esik le kis hibákra ez a görbe.

A SEM-CM eljárást a vizsgálódási mélység fokozatos növelésével: 1, 4, 16, 64, és 256 mélységekkel alkalmazva hajtottuk végre többször egymás után. A kapott legkisebb δ_{MAX} hibájú mechanizmusok hibáinak alakulása az anyagfajta számának függvényében a 4.2 ábrán látható.

A legkisebb, 1 mélységű eljárásnál a kapott mechanizmusok hibája mindaddig nagyon nagy (>100%), amíg el nem érjük a 43 anyagfajta számot, ami után platózásokkal és nagyobb esésekkel végül a 60-as anyagfajta-számnál eléri a célzott 5%-os hibát. Ezután végrehajtva 4-es mélységgel az eljárást a hiba már 27-es méretnél 40% alá csökken, és ezután folyamatosan csökken 9% az 56-os méretig, majd 57-nél leesik közel 5%-ra, amit végül ugyancsak 60-as anyagfajta számnál ér el. Fontos megjegyezni, hogy a 4-es mélységű redukció a 60-as méretnél felhasználta az 1-es mélységű redukció eredményét, ezért érte el pont ugyanott az 5%-os küszöböt.

Ezután végrehajtva 16-os mélységgel is az eljárást a hiba monoton csökken és már a 47-es méretnél megközelíti a 6%-ot, de csak 55 anyagfajta számnál éri el az 5 %-ot. Ezen az eredményen a 64-es mélységű eljárás nem tud javítani. Növelve a mélységet 256-ra, a célzott 5% δ_{MAX} hiba 47 anyagfajta redukált mechanizmussal megkapható. Tovább növelve a mélységet

1024-re és végül a maximális mélységre (~3500) nem kaptunk további javulásokat semmilyen méretnél. Fontos megjegyezni, hogy a 256-os vizsgálódási mélységnél is csak mindössze 10%-át vizsgáltuk a lehetséges kiegészítő készleteknek egy időpontban.



4.2. ábra A részmechanizmusok maximális szimulációs hibáinak alakulása az anyagfajták számának a függvényében, a SEM-CM eljárást 1, 4, 16, 64, és 256 vizsgálódási mélységekkel egymás után végrehajtva.

Az 4.1. táblázat mutatja a SEM-CM eljárás különböző mélységeinek teljesítőképességét és a velük létrehozott 5% δ_{MAX} hibájú redukált mechanizmusok tulajdonságait. Míg az egyes mélységű redukció csak 12 percet igényelt, addig a 4-es mélységű kumuláltan már 40 percet, ami alapján megállapítható, hogy a mélységet növelve a számítási idő kezdetben arányosan nő a mélységgel a kumulált időket tekintve. Ez összhangban van azzal a ténnyel, hogy 4-es mélység közel 4-szer annyi kiegészítő készletet javasol és ezek mindegyike más redukált mechanizmust eredményez, amely 4-szer annyi szimulációt igényel az adatbázisban tároltakat is figyelembe véve. Ehhez fontos megemlíteni, hogy a számítás idő legalább 95%-kát a szimulációk tették ki, amihez képest a részmechanizmusok létrehozásának ideje lényegében elhanyagolható volt. Tovább négyszerezve a mélységet (4→16→64) a kumulált futási idők meg-

háromszorozódnak, ami arra vall, hogy hiába növeltük a mélységet a négyszeresére, csak körülbelül 3/4-szer annyi különböző konzisztens részmechanizmust kaptunk. Ezzel szemben a mélységet 64-ről növelve 256-ra a kumulált futási idő kevesebb, mint a kétszeresére nő meg, ami arra utalhat, hogy a konzisztenssé tétellel egyre több kiegészítő készlet vezet ugyanarra a kiterjesztett készletre. A redukció a 256-os mélységig bezárólag 10.5 órát igényelt és a végső redukált mechanizmus 613 irreverzibilis reakciót és 47 anyagfajtát tartalmazott.

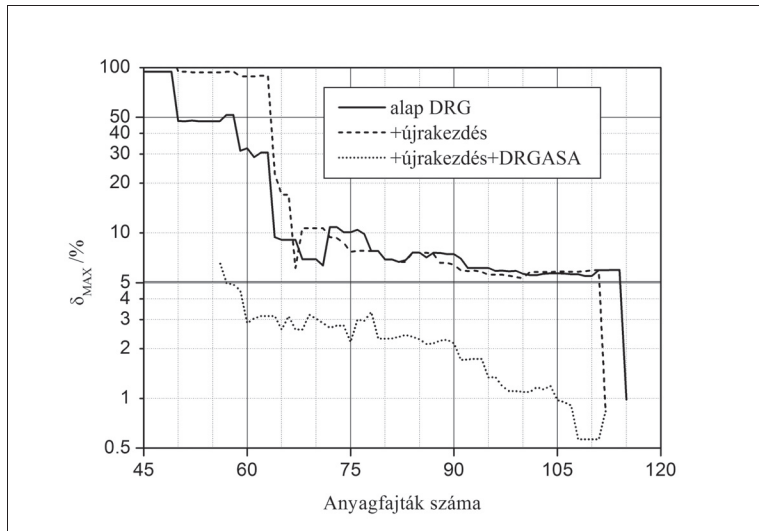
SEM-CM mélységek	1	1+4	1+...+16	1+...+64	1+...+256
gépidő (min:sec)	11:58	30:36	78:17	236:10	271:41
kumulált gépidő (min:sec)	11:58	42:34	120:51	357:01	628:42
anyagfajta (345)	60		55		47
irrev. reakció (6874)	962		823		613
δ_{MAX} (%)	4,77		5,11		5,07
δ_{RMS} (%)	0,922		1,15		1,25

4.1. táblázat A SEM-CM módszer eredményei. A gépidők egy 32 bites AMD Athlon XP 3200+ processzoros PC-re vonatkoznak.

A SEM módszer nagy számítási gépije gátló tényező lehet az alkalmazásában, amikor a módszert több ezer reakcióra és sok körülményre alkalmazzuk egyidejűleg. Ebben az esetben praktikus csak alacsony mélységeknél elvégezni a redukciót. Másik lehetőség az, hogy egy gyors előredukciót hajtunk végre egy szimulációs hibára nem épülő módszerrel (pl. DRGEP), ami egy közepes méretű, kis redukciós hibájú részmechanizmust eredményez, és azt redukáljuk tovább SEM-CM módszerrel.

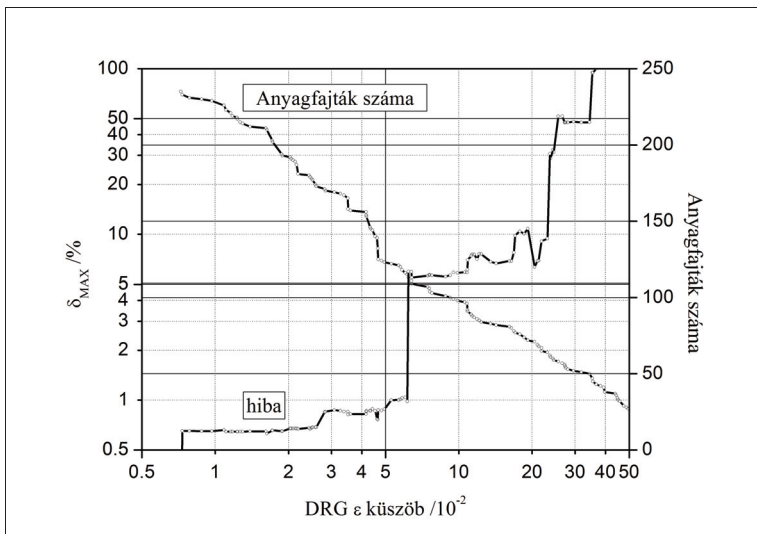
A 4.3. ábra az alap DRG módszer és két továbbfejlesztése esetében mutatja a hiba alakulását a anyagfajták számának függvényében. Az alap DRG módszer [41] már 71 anyagfajtnál 6.3% δ_{MAX} hibájú mechanizmust szolgáltat, azonban végül csak 115-ös méretnél tudja a hibát 5% alá csökkenteni. Az újratekés DRG módszer [42] vagy más néven kétlépéses DRG módszer némileg jobb eredményeket szolgáltatott: 6% és 5% hibák alá 66 és 112 anyagfajtnál tudott kerülni. Mindkét módszer esetében a legkisebb méretű legfeljebb 5% hibájú mechanizmus hibája 1% körül volt, ami arra utal, hogy valószínűleg még számos felesleges anyagfajtát tartalmaznak. A DRGASA módszert az újratekés DRG módszer végeredmé-

nyére alkalmazva, visszaszedéssel lényegesen kisebb méretű, mindössze 57 anyagfajtás mechanizmust eredményezett 5% hiba mellett.



4.3. ábra A részmechanizmusok maximális szimulációs hibáinak alakulása az anyagfajták számának a függvényében, az alap DRG módszert, majd a DRG újrakezdést és végül a DRGASA módszert alkalmazva.

A DRG módszernél általában feltételezik, hogy a szimulációs hiba monoton módon csökken az ε küszöb csökkentésével, feltéve, hogy annak értéke kicsi (pl. kisebb 0.2-nél). Ezen állításunk alátámasztására a 4.4. ábrán ábrázoltuk a szimulációs hiba és az anyagfajták számának alakulását az ε küszöb függvényében. Megfigyelhető, hogy a szimulációs hiba nagy ugrásokkal változik és ráadásul nem mindig csökken az ε küszöb értékének csökkentésével, miközben az anyagfajták száma monoton nő. A nem-monotonitás miatt egy logaritmusos (intervallumfelezéses) keresési eljárás nem mindig tudja megtalálni azt az optimális küszöbértéket, amihez tartozó mechanizmus a lehető legkisebb méretű egy adott szimulációs hiba mellett. Másrészt még a monoton csökkenő szakaszokban is közel ugyanakkora szimulációs hiba érhető el lényegesen eltérő méretű mechanizmusokkal, így számos küszöbértéket meg kell vizsgálnunk, hogy megtaláljuk közülük a legkisebb méretűt.



4.4. ábra A maximális szimulációs hiba és anyagfajták számának alakulása az ε küszöb függvényében az alap DRG módszert alkalmazva.

Továbbá, a DRG módszerben feltételezik, hogy ε egy felső korlátot szolgáltat a maximális hibára kis ε értékek esetén. Elegendő ezért a redukált mechanizmustól elvárt kis maximális hibát küszöbnek megválasztani és létrehozni a hozzátartozó mechanizmust, anélkül hogy ellenőriznénk szimulációval a megbízhatóságát. Lineáris, visszacsatolás nélküli rendszerben az állítás fluxusokra teljesül, de a koncentráció profilok szimulációs hibáira nem mindig igaz. A nagy kémiai mechanizmussal leírt rendszerek mind erősen nemlineárisak és számtalan visszacsatolást tartalmaznak, így az állítás a fluxusokra sem teljesül mindig. A 4.4. ábrán szereplő példában az állítás teljesül már ~20% hibától lefelé ($\varepsilon < 0.2$). Azonban egy maximálisan 5% hibájú mechanizmus előállítására választott 0,05-ös küszöbérték 123 anyagfajtát tartalmazó mechanizmust szolgáltatna, aminek hibája messze kisebb, mint a szükséges 5%, ennek megfelelően számtalan felesleges anyagfajtát tartalmaz. Összefoglalva a DRG módszer rendkívül gyors, de nem tudja nélkülözni a szimulációkat az optimális eredményeinek megtalálásához, és még az optimális küszöbértéknél kapható részmechanizmus is számos felesleges anyagfajtát tartalmaz.

A 4.2. táblázat mutatja különböző DRG alapú módszerek eredményeit. A DRG módszer beprogramozását időben lineáris algoritmus szerint végeztem [42] a gépidő minimalizálására.

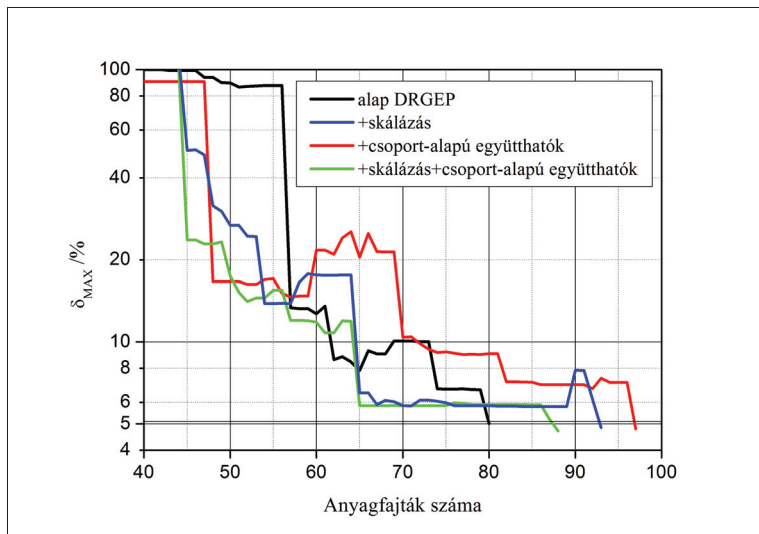
módszer	DRG	DRG +újrakezdés	DRG +újrakezdés +DRGASA
gépidő (min:sec)	01:52	01:35	06:27
kumulált gépidő (min:sec)	01:52	03:27	09:54
anyagfajták (345)	115	112	57
reverzibilis (3418) + irreverzibilis (38) reakciók	1112+9	1059+9	407+7
irreverzibilis reakciók (38)	2233	2127	821
δ_{MAX} (%)	0,985	0,835	4,99
δ_{RMS} (%)	0,190	0,169	1,39

4.2. táblázat Az alap és javított DRG módszerek eredményei. A feltüntetett gépidők tartalmazzák az összes redukált mechanizmus szimulációjához szükséges időket.

A DRG módszer [43] feltételezi, hogy a mechanizmus csak reverzibilis reakciókat tartalmaz és csak azon lépések kezelhetőek irreverzibilisnek, amelyek visszairányú sebessége elhanyagolható. Emiatt az eredeti mechanizmuson alkalmaztuk, ami csak pár nélküli irreverzibilis reakciókat tartalmazott a reverzibilis reakciólépések mellett. Az 4.1.-4.4. táblázatok összehasonlíthatóságához feltüntetettük mindenhol, a reverzibilis párok irreverzibilisekre való szétbontásával kapható reakciók számát. A DRGASA módszer által kumuláltan 10 perc idő alatt szolgáltatott legkisebb redukált mechanizmus 821 irreverzibilis reakciót tartalmaz.

A 4.5. ábra az alap és továbbfejlesztett DRGEP módszerek által adott redukált mechanizmusok maximális hibáit (δ_{MAX}) mutatja az anyagfajták számának a függvényében. Az alap DRGEP módszer az 5% δ_{MAX} hibát 80 anyagfajtánál érte el. A csoport-alapú együtthatókat alkalmazó DRGEP technika csak 15% hiba felett, illetve 57 anyagfajta alatt tudott hatékonyabb lenni az alap DRG módszernél. A skálázást és a csoport-alapú együtthatókat együttesen és a csak skálázást alkalmazó DRGEP módszerek, az eredeti DRGEP módszernél hatékonyabban csökkentették a hibát: már 65 anyagfajtánál elérték a 6%-t, de végül az 5% hibát csak 88 és 93 anyagfajttal tudták biztosítani. A legmegbízhatóbban a mindkét továbbfejlesztést alkalmazó DRGEP módszer teljesített: a hibát szinte végig monoton módon tudta csökkenteni.

kenteni, leszámítva, hogy 65-86 anyagfajta-szám között a redukált mechanizmusai hibája stagnált.



4.5. ábra A részmechanizmusok maximális szimulációs hibájának alakulása az anyagfajták számának a függvényében, az alap DRGEP módszer, és a skálázást és/vagy csoport-alapú együtthatókat alkalmazó DRGEP módszerek esetében.

A 4.3. táblázat tartalmazza DRGEP módszerek eredményeit. Az alap DRGEP módszer lényegesen jobban teljesített, mint az alap DRG módszer és a kétszintű DRG módszer, mivel kevesebb idő alatt kisebb méretű mechanizmust állított elő. A gépidő minden esetben 2 perc alatt volt. A DRGEP módszert is az eredeti, 3418 reverzibilis és 38 irreverzibilis reakciót tartalmazó mechanizmuson hajtottuk végre, de az összehasonlításához feltüntettük az irreverzibilisekre való bontással kapott reakciók számát. A legkisebb mechanizmus 1172 reakciót tartalmazott és megtalálása mindössze 1 percet igényelt.

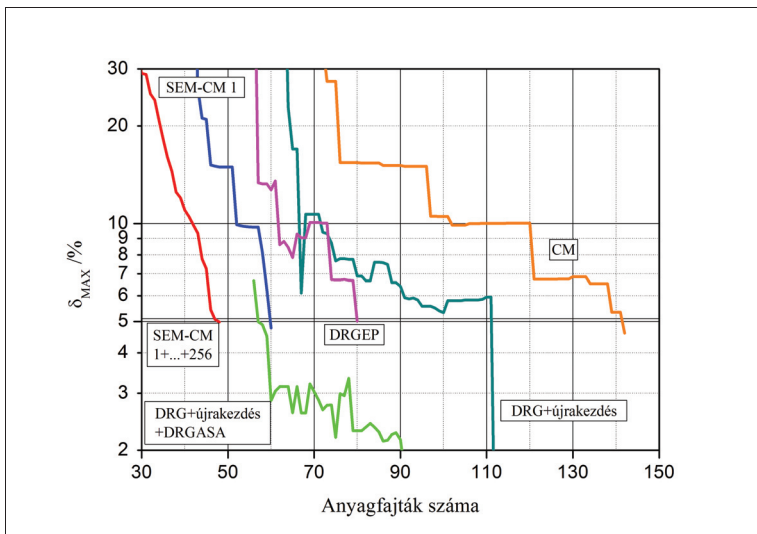
A 4.6. ábra összehasonlítva mutatja a vizsgált módszerek legeredményesebb változatai, továbbá az alap konnektivitási módszer (CM) redukált mechanizmusainak a maximális hibáit az anyagfajták számának függvényében. A CM módszer 5% kívánt hibánál, összesen 139 anyagfajta-t hagy meg a redukált mechanizmusban, miközben 206-ot eltávolított. A szimulációs hibát nem minimalizáló módszerek közül a DRGEP módszer teljesít a legjobban, majd azt követi a

DRG újraindítással, majd a CM módszer. Ezeknél a módszereknél lényegesen jobban teljesítenek a szimulációs hiba által kontrollált módszerek, amelyek közül a SEM-CM 1,4,16,64,256 mélységekkel egymás után végrehajtott futása szolgáltatja a legjobb eredményeket. Ugyanakkor a DRGASA módszer is nagyon hatékonynak bizonyult, hiszen mindössze 10 perc alatt a vele azonos gépidőt igénylő 1-es mélységű SEM-CM módszerhez képest hárommal több anyagfajta tudott eltávolítani

módszer	alap DRGEP	csoport-alapú együtthatók	skálázás	skálázás+ csoport-a.e.
gépidő (min:sec)	01:00	01:46	01:17	01:38
anyagfajták (345)	80	97	88	93
reverzibilis (3418) + irreverzibilis (38) reakciók	582+8	807+8	744+9	756+8
irreverzibilis reakciók (38)	1172	1622	1497	1520
δ_{MAX} (%)	5,00	4,79	4,71	4,84
δ_{RMS} (%)	0,988	1,10	1,04	1,18

4.3. táblázat Az alap és javított DRG módszerek eredményei. A feltüntetett gépidők tartalmaznak az összes redukált mechanizmus szimulációjához szükséges időket is.

A 4.4. táblázat többek között bemutatja a vizsgált anyagfajta-eltávolítási módszerek, így a DRG, DRGEP, CM, SEM-CM leghatásosabbjainak eredményeit. A DRGEP és a CM módszerek mindössze körülbelül 1 percet, a DRGASA és az 1-es mélységű SEM-CM módszerek 10 percet, a 1+ 4+ 16+ 64+ 256 mélységű SEM-CM módszer pedig meglehetősen sok gépidőt, 10,5 órát igényelt. Ezeket a számolásokat egy mára már elavult 32-bites, 1 magos személyi számítógépen végeztem. Egy modern négymagos processzort tartalmazó PC-n a nagyszámú szimuláció egyszerű párhuzamosításával ez már csak mindössze 1,5 órát igényelne! Figyelembe véve, hogy a legnagyobb mélységet alkalmazó SEM-CM eljárás lényegesen kisebb és gyorsabban szimulálható részmechanizmust szolgáltatott, mint bármely más módszer, ebbe beleértve az alacsony mélységű SEM-CM redukciónkat is, a többlet befektetett gépidő elfogadható áldozatnak bizonyul.



4.6. ábra A vizsgált anyagfajta-eltávolítási módszerek leghatásosabbjai esetében a maximális hiba alakulása az anyagfajták számának függvényében.

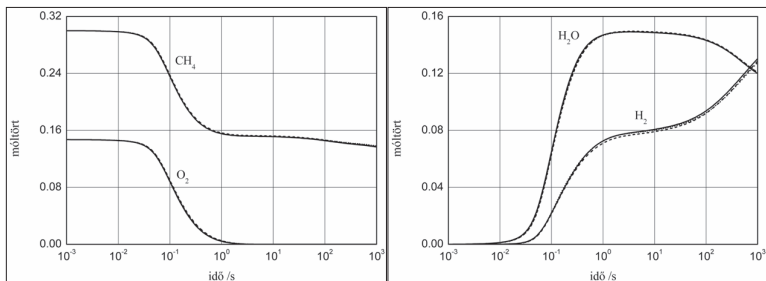
A legnagyobb mélységű SEM-CM eljárás által szolgáltatott redukált mechanizmust a felesleges reakciók eltávolítása céljából SEM-PCAF eljárással tovább vizsgáltuk. Ennek során az irreverzibilis reakciók közel fele feleslegesnek bizonyult, így a szükséges irreverzibilis reakciók számát 613-ról 297-re tudtuk csökkenteni. A SEM-PCAF módszert újra alkalmazva a SEM-CM és SEM-PCAF módszerek kombinált alkalmazása után kapott redukált mechanizmuson, egy még kisebb mechanizmust kaptunk, ami 246 reakciót tartalmazott. Ezt az eljárást a SEM-PCAF+újrakezdés jelöltük a táblázatban.

A 4.4. táblázat mutatja az egyes mechanizmus redukciók következtében fellépő vizsgált SOFC rendszer szimulációjának felgyorsulását. A konnektivitási módszer által szolgáltatott redukált mechanizmus a teljes mechanizmusnál 5,6-szor gyorsabban szimulálható. A DRGEP és DRG+újrakezdés+DRGASA módszer a szimulációs sebességgé 20,5-szeresére és 37,7-szeresére való növekedését eredményezte.

módszer		DRG + újra- kezdés + DRGASA	DRGEP alap módszer	CM	SEM-CM 1 mélység	SEM-CM 1+4+16+ 64+256 mélység	SEM- PCAF	SEM- PCAF + újra- kezdés
kifejlesztési idő (min:sec)		09:50	01:00	01:05	11:58	628:42	30:11	41:57
mért	anyagfajták (teljes: 345)	57	80	139	60	47	47	47
	irreverzibilis reakciók (teljes: 6874)	821	1172	2494	962	613	297	246
szimulációs idő (s) (teljes: 27,1)		0,720	1,32	4,87	0,875	0,465	0,263	0,233
felgyorsulás (-szeres)		37,7	20,5	5,57	31,0	58,4	103	116
δ_{MAX} (%)		4,99	5,01	4,62	4,77	5,07	4,84	4,98
δ_{RMS} (%)		1,39	0,988	0,799	0,922	1,25	1,16	1,16
δ_{MAX} (%)	CH ₄	0,352	0,658	0,160	0,240	7,59	0,548	0,636
	N ₂	0,125	0,066	0,068	0,129	0,154	0,166	0,191
	O ₂	1,52	0,902	0,107	1,20	2,69	1,67	1,62
	H ₂	1,09	1,10	0,651	0,980	1,57	1,70	2,09
	H ₂ O	1,25	0,818	0,334	1,01	2,19	1,73	1,61
	CH ₂ O	1,91	1,59	0,106	2,07	3,69	3,60	3,52
	CO	1,73	0,608	0,723	1,54	1,47	1,47	1,35
	CO ₂	1,15	0,600	0,368	0,972	1,28	0,752	0,792
	C ₂ H ₂	4,99	3,01	4,13	4,35	4,81	4,78	4,24
	C ₂ H ₄	4,51	5,01	2,74	2,84	2,84	4,27	4,57
	C ₂ H ₆	1,73	1,23	0,321	1,99	5,00	4,49	4,36
	C ₆ H ₆	3,90	4,04	4,62	4,77	5,07	4,84	4,98

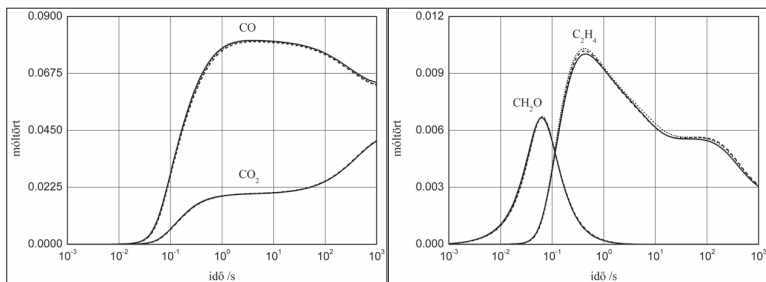
4.4. táblázat A vizsgált redukációs módszerek leghatásosabbnak bizonyult verziói által létrehozott 5% δ_{MAX} hibájú redukált mechanizmusok tulajdonságai és teljesítőképessége.

A SEM-CM (1+4+16+64+256) módszer önmagában 58,4-szeres felgyorsulását, míg a SEM-PCAF módszer egyszeri és kétszeri alkalmazásával kombinálva 103-szoros illetve 116-szoros felgyorsulását eredményezte a szimulációknak. A 4.4. táblázat alsó tömbjei mutatják a redukált mechanizmusokkal számolt anyagfajta-profilok hibáit. Minden redukált mechanizmus esetében a maximális eltérés közelítőleg 5%.



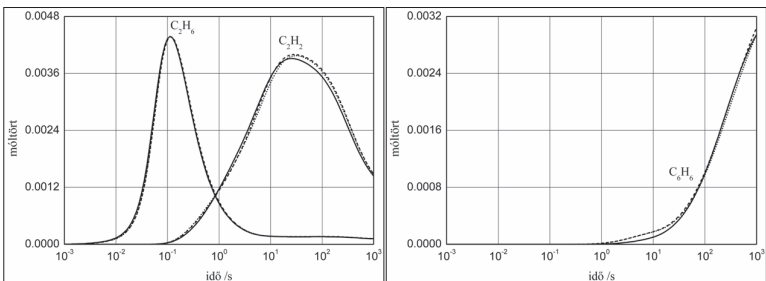
4.7. a ábra

4.7. b ábra



4.7. c ábra

4.7. d ábra



4.7. e ábra

4.7. f ábra

4.7. ábra Az SOFC kémiai példarendszer szimulációs eredményei: a teljes mechanizmus (345 anyagfajta 6874 reakciója, folytonos vonal), a SEM-CM módszerrel felesleges anyagfajták eltávolítása után kapott mechanizmus (47 anyagfajta 613 reakciója, szaggatott vonal) és abból SEM-PCAF módszer kétszeri alkalmazásával, további felesleges reakciók eltávolítása után kapott mechanizmus (47 anyagfajta 246 reakciója, pontozott vonal). (a) CH_4 és O_2 ; (b) H_2O és H_2 ; (c) CO és CO_2 ; (d) CH_2O és C_2H_4 ; (e) C_2H_6 és C_2H_2 ; (f) C_6H_6 koncentráció idő görbéi.

A 4.7.a-f ábrák mutatják a SOFC kémiai példarendszer szimulációs eredményeit a teljes mechanizmussal, a SEM-CM módszerrel kapott mechanizmussal és abból a SEM-PCAF módszer kétszeri alkalmazásával kapott mechanizmussal számítva. Az inert N_2 kivételével az összes fontosnak tekintett anyagfajta (CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , CH_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , és C_6H_6) koncentráció-idő profiljai látható. Az ábrák alapján, megállapíthatjuk, hogy a SEM-CM és SEM-PCAF módszerek kombinációjával kifejlesztett redukált mechanizmus kis hibával képesek reprodukálni a fontos anyagfajták koncentrációit: amellet hogy heted annyi anyagfajta és közel 28-szor kevesebb reakciót tartalmaz, mint a teljes mechanizmus, a vizsgált rendszer 116-szoros sebességű szimulációját teszi lehetővé.

A MEBDSO Fortran77 kódot [60] alkalmaztuk a kinetikai differenciálegyenletek integrálására. A javasolt mechanizmus redukció módszereket Fortran 90 nyelven programoztam, és teljesen automatikussá tettem, így az könnyen alkalmazható más reakció mechanizmusok redukciójára is. A végrehajtható kódokat hozzáférhetővé tettük az Interneten [51].

5. Reakciókinetikai modellek időskála-analízise

5.1. Koncentráció perturbáció

Egy kémiai rendszert a következő kezdeti érték probléma írja le

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p}) \quad \mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0, \quad (5.1)$$

ahol t az idő, \mathbf{c} a koncentrációk n -vektora, \mathbf{p} a paraméterek (sebességi együtthatók, stb) vektora, \mathbf{c}_0 a kezdeti koncentrációk vektora, és $\mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p})$ a kinetikai differenciálegyenlet rendszer jobb oldala. Ha kezdetben $\Delta\mathbf{c}_0$ kis koncentráció perturbációt hozunk létre a rendszerben, akkor a termelőési sebességek az \mathbf{f} lokális linearizációjával becsülhetők:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} + \frac{d\Delta\mathbf{c}}{dt} = \frac{d(\mathbf{c} + \Delta\mathbf{c})}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c} + \Delta\mathbf{c}, \mathbf{p}) = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{p}) + \mathbf{J}\Delta\mathbf{c} + O(\Delta\mathbf{c}^2), \quad (5.2)$$

ahol $\mathbf{J} = d\mathbf{f}/d\mathbf{c}$ a kinetikai differenciálegyenlet rendszer Jacobi-féle mátrixa. A Jacobi-féle mátrix egy valós (általában nem szimmetrikus) $n \times n$ -es mátrix. Az (5.1) és (5.2) egyenletekből következik (lásd például [61]), hogy a $\Delta\mathbf{c}$ kis koncentráció perturbáció időfejlődése a variációs egyenlettel, vagy más néven érzékenységi egyenlettel írható le.

$$\frac{d\Delta\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{J}\Delta\mathbf{c} \quad \Delta\mathbf{c}(0) = \Delta\mathbf{c}_0. \quad (5.3)$$

Feltéve, hogy a \mathbf{J}_0 Jacobi-féle mátrix állandó egy rövid időintervallumon, a megoldás becsülhető a kezdeti $\Delta\mathbf{c}_0$ perturbációt (mint oszlopvektort balról) megszorozva a $\mathbf{J}_0 t$ mátrix exponenciális függvényével, amit időfejlesztő mátrixnak neveznek.

$$\Delta\mathbf{c} = e^{\mathbf{J}_0 t} \Delta\mathbf{c}_0. \quad (5.4)$$

Egy reakciókinetikai rendszer időskálái alatt a Jacobi-féle mátrix sajátértékeinek abszolút értékét szokás érteni, ez a definíció azonban csak akkor alkalmazható, ha a Jacobi-féle mátrix sajátértékei nem degeneráltak. Az alábbiak során bemutatunk a lineáris közelítés keretein belül egy teljesen általános, egzakt módszert a rendszer időskáláinak megállapítására.

5.2. Az időfejllesztő mátrix felbontása sajátmódusokra

A $\mathbf{J}_0 t$ mátrix exponenciálisának kiszámolásához célszerű a \mathbf{J}_0 mátrixot a megfelelő inverzálható \mathbf{P} mátrixszal felbontani egy \mathbf{J} Jordan-féle kanonikus alakba, mivel $\mathbf{J}_0 = \mathbf{P} \mathbf{J} \mathbf{P}^{-1}$ -ből következik, hogy $e^{\mathbf{J}_0 t} = \mathbf{P} e^{\mathbf{J} t} \mathbf{P}^{-1}$. Ehhez írjuk fel a \mathbf{J}_0 mátrix sajátérték egyenletét, ahol a Λ mátrix a $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ sajátértékek diagonális mátrixát jelöli, és az \mathbf{X} mátrix a $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n$ jobboldali sajátvektorokat, mint oszlopvektorokat tartalmazza:

$$\mathbf{J}_0 \mathbf{X} = \mathbf{X} \Lambda \quad \Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \quad \mathbf{X} = [\mathbf{x}_1 \quad \dots \quad \mathbf{x}_n] \quad (5.5)$$

Egy többszörös sajátérték algebrai és geometriai multiplicitásokkal jellemezhető. A λ sajátérték $a(\lambda)$ algebrai multiplicitása azt mutatja meg, hogy a karakterisztikus polinomnak λ hányszoros gyöke ($a(\lambda) > 0$). A λ sajátérték $g(\lambda)$ geometriai multiplicitásán a λ sajátértékhez tartozó sajátaltér dimenzióját értjük, ami a λ sajátérték lineárisan független sajátvektorainak a száma ($g(\lambda) \geq 0$). Ha a geometriai multiplicitás kisebb az algebrainál ($g(\lambda) < a(\lambda)$) egy többszörös sajátérték esetében, akkor azt degenerált sajátértéknek nevezzük. Ha legalább egy sajátértéke \mathbf{J}_0 mátrixnak degenerált, akkor a sajátvektorok nem alkotnak teljes rendszert, így \mathbf{J}_0 nem diagonalizálható.

Általános esetben a Jacobi-féle mátrix Jordan-féle felbontása szükséges a mátrix exponenciális kiszámításához. Ehhez bevezetjük a Jordan-féle bázist, ami általánosított jobboldali sajátvektorokból áll $\{\mathbf{x}_{ijk}\}$, amelyeket a sajátérték egyenlet általánosítása határoz meg.

$$(\mathbf{J}_0 - \lambda_i \mathbf{I})^k \mathbf{x}_{ijk} = \mathbf{0} \quad i = 1, \dots, m \quad j = 1, \dots, m_i \quad k = 1, \dots, m_{ij} \quad (5.6)$$

$$n = \sum_{i=1}^m a(\lambda_i) \quad m_i = g(\lambda_i) \quad a(\lambda_i) = \sum_{j=1}^{m_i} m_{ij}$$

A \mathbf{J}_0 m különböző sajátvektorát λ_i jelöli és \mathbf{x}_{jk} a megfelelő általánosított jobboldali sajátvektorokat jelölik. A „közönséges” sajátvektorok $k = 1$ esetben kapható általánosított sajátvektorok. Minden lineárisan független \mathbf{x}_{ji1} sajátvektorból kiindulva felépíthető a (5.7) egyenlet alapján m_i darab Jordan-féle lánc, amik egyenként további $m_{ij} - 1$ általánosított sajátvektorot tartalmaznak. Itt a j index az azonos sajátértékhez tartozó Jordan-féle láncokat indexeli, míg a k index az általánosított sajátvektorokat indexeli egy Jordan-féle láncban belül.

$$(\mathbf{J}_0 - \lambda_i \mathbf{I}) \mathbf{x}_{jk} = \mathbf{x}_{jk-1} \quad k = 2, \dots, m_{ij} \quad (5.7)$$

A (5.7) egyenlet pontosan definiálja az általánosított sajátvektorok relatív normáját és fázisát egy Jordan-féle láncon belül, azaz azok már nem választhatók szabadon egy komplex számmal való szorzás erejéig. A \mathbf{J}_0 mátrix felbontható Jordan-féle kanonikus alakra a $\mathbf{P} = [\dots, \mathbf{x}_{ijk}, \dots]$ és $\mathbf{P}^{-1} = [\dots, \mathbf{y}_{ijk}, \dots]^T = [\dots, \bar{\mathbf{y}}_{ijk}, \dots]^T$ mátrixok segítségével. Itt a $\{\mathbf{y}_{ijk}\}$ vektorok a skálázott általánosított baloldali sajátvektorok, amelyek reciprok kapcsolatban vannak a jobboldali általánosított sajátvektorokkal Hermitikus skalárszorzatot tekintve: $\mathbf{y}_{ijk}^* \mathbf{x}_{llK} = \delta_{il} \delta_{jj} \delta_{kk}$. Egy mátrix Jordan-féle alakja $m_{ij} \times m_{ij}$ méretű \mathbf{J}_{ij} Jordan-féle mátrixblokkból épül fel, amelyeket az azonos ij indexű Jordan-féle láncok határoznak meg.

$$\mathbf{J}_0 = \mathbf{P} \mathbf{J} \mathbf{P}^{-1} \quad \mathbf{J} = \text{blockdiag}(\dots, \mathbf{J}_{ij}, \dots) \quad (5.8)$$

Bármely $r \times r$ -es \mathbf{J}_q Jordan-féle blokk ($q = ij, r = m_{ij}$) egy diagonális mátrix és egy nilpotens mátrix összegeként megadható:

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{\Lambda}_q + \mathbf{N}_q \quad \mathbf{\Lambda}_q = \lambda_i \mathbf{I}, \quad \mathbf{N}_q = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \ddots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} \Rightarrow \mathbf{N}_q^r = \mathbf{0} \quad (5.9)$$

ahol \mathbf{I} az egységmátrixot, $\mathbf{0}$ pedig a nulla mátrixot jelöli. Bármely \mathbf{J}_0 mátrixhoz létezik Jordan-féle bázis és a Jordan-féle alak egyértelműen meghatározott a Jordan-féle blokkok egy permutációjának erejéig. ([62], 12.2). Egy blokkdiagonális mátrix exponenciális függvénye blokkonként számolható, mivel a hatványsor kifejtése során fellépő mátrixhatványokban kifejtésekor minden blokk csak önmagával szorozódik.

$$e^{\mathbf{J}_0 t} = e^{\mathbf{P} \mathbf{J} \mathbf{P}^{-1} t} = \mathbf{P} e^{\mathbf{J} t} \mathbf{P}^{-1} = \mathbf{P} \cdot \text{blockdiag}(\dots, \exp(\mathbf{J}_q t), \dots) \cdot \mathbf{P}^{-1} \quad (5.10)$$

Egy Jordan-féle blokk p egész hatványai a Newton-féle binomiális formulával számíthatók ([62], 12.3 pont), mivel a hozzátartozó $\mathbf{\Lambda}_q$ és \mathbf{N}_q mátrixok kommutálnak.

$$\mathbf{J}_q^p = (\mathbf{\Lambda}_q + \mathbf{N}_q)^p = \sum_{s=0}^p \binom{p}{s} \lambda_q^s \mathbf{N}_q^{p-s} \quad (5.11)$$

Továbbá mivel $\mathbf{N}_q^r = \mathbf{0}$ egy Jordan-féle blokk exponenciális függvénye, az alábbi módon számítható ([62], 46.1):

$$e^{\mathbf{J}_{\eta} t} = e^{\Lambda_{\eta} t} e^{\mathbf{N}_{\eta} t} = e^{\lambda_{\eta} t} \sum_{s=1}^{r-1} \frac{t^s}{s!} \mathbf{N}_{\eta}^s = e^{\lambda_{\eta} t} \begin{bmatrix} 1 & t & \frac{t^2}{2!} & \cdots & \frac{t^{r-1}}{(r-1)!} \\ 0 & 1 & t & \frac{t^2}{2!} & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & 1 & t \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (5.12)$$

A $e^{\mathbf{J}_{\eta} t}$ mátrix blokkdiagonális szerkezete következtében, csak azonos ij Jordan-féle láncon belüli \mathbf{x}_{ijk} és \mathbf{y}_{ijl}^+ vektorok szorzata lép fel a (5.10) egyenletet kifejtése során:

$$e^{\mathbf{J}_{\eta} t} = \sum_{i=1}^m e^{\lambda_{\eta} t} \sum_{j=1}^{m_i} \sum_{k=1}^{m_{ij}} \sum_{l=k}^{m_{ij}} \frac{t^{l-k}}{(l-k)!} \mathbf{x}_{ijk} \mathbf{y}_{ijl}^+ = \sum_{i=1}^m e^{\lambda_{\eta} t} \sum_{j=1}^{m_i} \left(\sum_{k=1}^{m_{ij}} \mathbf{P}_{ijk} + \sum_{k=1}^{m_{ij}-1} \sum_{l=k+1}^{m_{ij}} \frac{t^{l-k}}{(l-k)!} \mathbf{F}_{ijl \rightarrow k} \right) \quad (5.13)$$

Az $e^{\mathbf{J}_{\eta} t}$ mátrixexponenciális $\mathbf{F}_{ijl \rightarrow k} = \mathbf{x}_{ijk} \mathbf{y}_{ijl}^+$ operátorai a kezdeti perturbációt \mathbf{x}_{ijk} vektorokkal párhuzamos módusokra képezik le. Minden egyes módus amplitúdója az időben $e^{\lambda_{\eta} t} t^{l-k} / (l-k)!$ függvény szerint fejlődik. Azon módusokra, amelyekre $k = l$, a változás tisztán exponenciális (lehet komplex exponenciális) és az $\mathbf{F}_{ijk \rightarrow k}$ operátorok ferde-projektor operátorokra egyszerűsödnek $\mathbf{P}_{ijk} = \mathbf{x}_{ijk} \mathbf{y}_{ijk}^+$, amelyek idempotensek és diszjunktak, azaz $\mathbf{P}_{ijk} \mathbf{P}_{llk} = \delta_{ij} \delta_{jl} \delta_{kk} \mathbf{P}_{ijk}$.

5.3. A diagonalizálható Jacobi-féle mátrix esete

Ha a Jacobi-féle mátrix diagonalizálható, akkor annak Jordan-felbontása megegyezik a sajátérték-sajátvektor felbontásával ($\mathbf{P} = \mathbf{X}$, $\mathbf{J} = \Lambda$) és $m_{ij} = 1$ minden egyes Jordan-féle láncre, így csak a projektor típusú műveletek maradnak és a módusoknak nem lesz t hatvány szorozótényezője.

$$\Delta \mathbf{c} = e^{\mathbf{J}_{\eta} t} \Delta \mathbf{c}_0 = \sum_{i=1}^m e^{\lambda_{\eta} t} \sum_{j=1}^{m_i} \sum_{k=1}^{m_{ij}} \mathbf{P}_{ijk} \Delta \mathbf{c}_0 = \sum_{l=1}^n e^{\lambda_{\eta} t} \mathbf{P}_l \Delta \mathbf{c}_0 \quad (5.14)$$

Ez a szakirodalomban korábban tárgyalt eset. Ebben az esetben a sajátértékek egyaránt lehetnek valósak és komplexek. Ha a Jacobi-féle mátrix diagonalizálható, akkor a $\tau = 1/|\lambda_R|$ karakterisztikus idő tartozik minden módushoz.

5.4. A valós módusok értelmezése az általános esetben

Valós sajátértékhez tartozó általánosított sajátvektorok mindig választhatók valósra ([62], 12.1). Az $\mathbf{F}_{ijl \rightarrow k}$ mátrix által leírt lineáris leképezés felbontható három lineáris leképezésre, ferde vetítés az \mathbf{x}_{ijl} által kifeszített altérre a tőle különböző bázisvektorok iránya mentén, forgatás az \mathbf{x}_{ijl} irányból az \mathbf{x}_{ijk} irányba, végül egy hossz-átskálázás x_{ijk} / x_{ijl} faktorral.

$$\mathbf{x}_{ijk} \mathbf{y}_{ijl}^T = \mathbf{x}_{ijk} (\mathbf{x}_{ijl}^T \mathbf{x}_{ijl}) \mathbf{y}_{ijl}^T = (x_{ijk} / x_{ijl}) \cdot (\mathbf{x}_{ijk} \mathbf{x}_{ijl}^T) \cdot (\mathbf{x}_{ijl} \mathbf{y}_{ijl}^T) \quad (5.15)$$

Míg a nem vastagított betűk a megfelelő sajátvektor abszolút értékét jelölik, addig a kalapellátott betűk a normált sajátvektorokat jelölik. Általánosságban a módusoknak (valós-exponenciális $\times t$ egészhatvány) időfejlődésük van. Azon módusok esetén, amelyekre $k = l$, a \mathbf{P}_{ijk} mátrix a $\Delta \mathbf{c}_0$ perturbációt az \mathbf{x}_{ijk} által kifeszített altérre vetíti a tőle különböző jobboldali általánosított sajátvektorok iránya mentén, és ennek a vetületnek az időfüggése tisztán exponenciális lesz az idő függvényében.

5.5. Komplex módusok értelmezése általános esetben

Komplex sajátértékek és sajátvektorok mindig konjugált párokban jelentkeznek. Ez annak a következménye, hogy a sajátérték-egyenlet konjugáltja során a Jacobi-mátrix nem változik, míg a komplex sajátvektorok és sajátértékek konjugálódnak. Jelöljük a valós (reális) és a képzetes (imaginárius) részét minden fellépő változónak R és I alsó indexekkel. Kifejtve a következő, jobb és baloldali általánosított sajátvektorok közti reciprok vektorrendszeri viszonyokat, $\mathbf{y}^T \mathbf{x} = 1$ és $\mathbf{y}^+ \bar{\mathbf{x}} = 0$, és kielégítve mind valós és képzetes részükben egyidejűleg, az alábbi ortonormalitási összefüggések származtathatók:

$$\mathbf{y}_R^T \mathbf{x}_I = \mathbf{y}_I^T \mathbf{x}_R = 0 \quad 2\mathbf{y}_R^T \mathbf{x}_R = 2\mathbf{y}_I^T \mathbf{x}_I = 1. \quad (5.16)$$

A komplex konjugált pár viszonyban lévő komplex módusok együttesen valós mozgást adnak, amely olyan két nem párhuzamos oszcillációs módus szuperpozíciójával írható le, amelyek amplitúdóinak időfüggése azonos (valós-exponenciális $\times t$ egészhatvány) időfaktort tartalmaz:

$$\frac{t^{k-l}}{(k-l)!} (e^{\lambda_I t} \mathbf{F}_{l \rightarrow k} + e^{\lambda_R t} \mathbf{F}_{l \rightarrow k}) = \frac{t^{k-l}}{(k-l)!} e^{\lambda_R t} [\cos(\lambda_I t) \cdot 2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, R} + \sin(\lambda_I t) \cdot (-2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, I})], \quad (5.17)$$

$$2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, R} = 2(\mathbf{x}_{kR} \mathbf{y}_{lR}^T + \mathbf{x}_{kI} \mathbf{y}_{lI}^T) \quad -2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, I} = 2(-\mathbf{x}_{kI} \mathbf{y}_{lR}^T + \mathbf{x}_{kR} \mathbf{y}_{lI}^T). \quad (5.18)$$

Minden korábban felírt összefüggés, ami az általánosított sajátvektorokat definiálja, igaz marad, ha egy Jordan-lánc összes jobboldali sajátvektorát megszorozzuk $(\mathbf{x}_{ijk} \rightarrow \mathbf{x}_{ijk} \cdot z)$ egy nem nulla komplex számmal (z) és egyidejűleg minden hozzátartozó baloldali sajátvektort elosztjuk a szám konjugáltjával $(\mathbf{y}_{ijk} \rightarrow \mathbf{y}_{ijk} / \bar{z})$. Ezzel a transzformációval elérhető, hogy egy Jordan-lánc jobboldali komplex sajátvektorának a valós és képzetes részei egymásra merőlegesek legyenek $(\mathbf{x}_{kR}^T \cdot \mathbf{x}_{kI}^T = 0)$. Ez a választás nem változtatja meg semelyik módus által leírt mozgást, ellenben megkönnyíti annak szemléltetését. A $2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, R}$ mátrix által leírt leképezések a következő lineáris leképezésekből állnak: ferde projekciók $\hat{\mathbf{x}}_{IR}$ és $\hat{\mathbf{x}}_{II}$ irányokra, ezen komponensek forgatása $\hat{\mathbf{x}}_{kR}$ és $\hat{\mathbf{x}}_{kI}$ irányokba, és azok újraskálázása x_{kR}/x_{IR} és x_{kI}/x_{II} faktorkkal.

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{kR}^T \\ \hat{\mathbf{x}}_{kI}^T \end{bmatrix} \cdot 2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, R} \cdot \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{IR} & \hat{\mathbf{x}}_{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{kR}/x_{IR} & 0 \\ 0 & x_{kI}/x_{II} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

A $-2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, I}$ mátrix által leírt leképezés visszavezethető $2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, R}$ mátrixéra és egy rákövetkező óramutató járásával egyező 90 fokos szögű forgatásra és egy tovább x_{kR}/x_{kI} and x_{kI}/x_{IR} faktorokkal történő átskálázásra.

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{kR}^T \\ \hat{\mathbf{x}}_{kI}^T \end{bmatrix} \cdot (-2\mathbf{F}_{l \rightarrow k, I}) \cdot \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{x}}_{IR} & \hat{\mathbf{x}}_{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{kR}/x_{kI} & 0 \\ 0 & x_{kI}/x_{kR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{kR}/x_{IR} & 0 \\ 0 & x_{kI}/x_{II} \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

Így a (5.17) egyenlet által definiált mozgás egy harmonikus ellipszismozgásnak felel meg, amely ellipszisének főtengelyhosszai (valós-exponenciális $\times t$ egészhatvány) időfüggéssel változnak. Azokra a módusokra, amelyekre $k = l$, a $2\mathbf{P}_{kR} = 2\mathbf{F}_{k \rightarrow k, R}$ a mátrix egy ferde vetítést ír le az ortogonális $\hat{\mathbf{x}}_{kR}$ és $\hat{\mathbf{x}}_{kI}$ vektorok által kifeszített síkra. A $-2\mathbf{P}_{kI} = -2\mathbf{F}_{k \rightarrow k, I}$ mátrix által leírt leképezés ugyanúgy vezethető vissza $2\mathbf{P}_{kR}$ leképezésre, mint ahogy az a (5.20) egyenletben történt. Ez a módus egy olyan harmonikus ellipszismozgásnak felel meg, amely ellipszisének főtengelyhosszai exponenciálisan változnak az időben.

5.6. A megközelítés alkalmazása időskálák becslésére

A troposzfériakémia reakciókinetikai modelljeiben sok kémiaiag hasonló köztitermék található, amelyek analóg kémiai reakcióira a kinetikai adatok hiányában azonos sebességi együtthatókat, úgynevezett generikus sebességi együtthatókat tételeznek fel [63], [64]. Hasonlóan járnak el alacsony hőmérsékletű égések modelljeiben is. Ennek következtében számos

ilyen modell Jacobi-mátrixa nem diagonalizálható és a koncentrációperturbáció időfüggése csak az általános megközelítéssel számítható. Az általános tárgyalás során kapott időfejlődésükben t hatványtényezőt is tartalmazó módusok úgynevezett tranziens módusok, mivel a kezdeti nulla amplitúdójuk egy maximum elérése után végül nullához cseng le. Egy ilyen tranziens módusnak egyaránt lehet jelentősen elnyúlt és megrövidült lecsengési is ahhoz képest, amit a hozzátartozó sajátértékek alapján, tisztán exponenciális lecsengéssel várnánk. Egy tisztán exponenciális és egy tranziens módus az alapján hasonlítható össze, hogy mennyi idő szükséges az amplitúdóik lecsengéséhez azonos kis relatív értékekre. Maas és Pope [55] vizsgálataik során szembesültek a (pszeudo-)degenerált sajátértékek esetén a sajátvektor-bázis megtalálásának numerikus problémájával és a lineárisan független sajátvektorok rendszerét a Jacobi-mátrix Schur-felbontásán keresztül, Schur-vektorok hozzáadásával egészítették ki bázissá. Ezzel megoldották a numerikus problémát, de egyúttal kikerültek a tranziens módusok felismerését és bevezetésének szükségességét, tévesen tisztán exponenciális lecsengést rendelve ezen alterekhez is. A mátrixexponenciális általános kiértékelése az ebben a fejezetben leírt módon lehetővé tenné a CSP- és az ILDM-módszereknél a tranziens módusok relaxációs idejének korrekt meghatározását. Megjegyezendő, hogy az anyagfajta összevonási módszerek alapulhatnak az anyagfajták élettartamán [65]. Egy ilyen összevonás számos hasonló sajátértéket eltávolíthat, és így csökkentheti a degeneráció esélyét.

5.7. Példarendszer

Vizsgáljunk meg egy olyan általános rendszert, amelyben A anyagfajta kémiai átalakulását B anyagfajtvá a C anyagfajta katalizálja. Legyen az A anyagfajta koncentrációja állandó; továbbá tételezzük fel, hogy a B termék és a C katalizátor első rend szerint bomlik azonos sebességi együtthatókkal, tovább nem reagáló anyagfajttá az alábbi reakciók szerint:



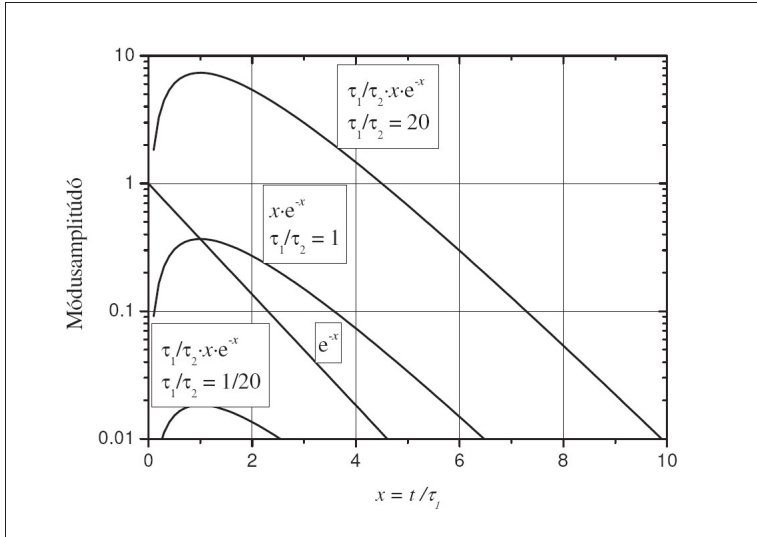
Alkalmazzunk kezdeti Δb_0 és Δc_0 perturbációkat a B és C anyagfajták koncentrációján és vizsgáljunk annak időfejlődését. A termelődési sebességek és a Jacobi-mátrix a következők:

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_2 a c - k_1 b \\ -k_1 c \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \mathbf{J}_0 = \mathbf{J} = \begin{bmatrix} -k_1 & k_2 a \\ 0 & -k_1 \end{bmatrix}. \quad (5.21)$$

Ebben az esetben a Jacobi-mátrix időben állandó, így a (5.4) egyenlet egzakt. Bevezetve $\tau_2 = (k_1 a)^{-1}$ időállandót, az Jordan-felbontás és a perturbáció időfejlődése az alábbi:

$$\Rightarrow \mathbf{J} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{J} \mathbf{P} = \begin{bmatrix} \tau_2^{-1} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -k_1 & 1 \\ 0 & -k_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tau_2 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \Delta b \\ \Delta c \end{bmatrix} = e^{-t/\tau_1} \begin{bmatrix} 1 & t/\tau_2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta b_0 \\ \Delta c_0 \end{bmatrix}. \quad (5.22)$$

A Jacobi-féle mátrixnak egyetlen sajátértéke van, ami a degenerált $\lambda_1 = -k_1$, ami $\tau_1 = -\lambda_1^{-1} = k_1^{-1}$ időskálához vezet. Ez a legegyszerűbb példája a korábbi fejezetekben tárgyalt, degenerált Jacobi-féle mátrix problémának. Itt a τ_2 mennyiség a (5.15) egyenletben szereplő $x_{ijk}/x_{ijt} = x_{111}/x_{112}$ skálázási faktorként azonosítható.



5.1. ábra A tisztán exponenciálisan lecsengő és $e^{-t/\tau_1} t/\tau_2$ időfüggésű transziens módusok időfejlődése $\tau_2 = 20\tau_1$, $\tau_2 = \tau_1$, és $\tau_2 = \tau_1/20$ esetekben $\Delta b_0 = \Delta c_0 = 1$ perturbációt követően.

Két módusunk van: egy tisztán exponenciális e^{-t/τ_1} időfejlődésű és egy időhatványt is tartalmazó $e^{-t/\tau_1} t/\tau_2$ időfejlődésű. Míg a Δc perturbáció lecsengése tisztán exponenciális τ_1 időskálával, addig Δb az alábbi két módusból álló függvényt követi $\Delta b = e^{-t/\tau_1} \Delta b_0 + e^{-t/\tau_1} t/\tau_2 \Delta c_0$, így határozott időskála nem rendelhető hozzá. A 5.1. ábrán

látható, hogy az ahhoz szükséges idő, hogy egy tranziens módus amplitúdója az öt meghatározó kis perturbáció századrésze legyen, jelentősen eltérhet attól, amit az azonos exponenciális módus esetében tapasztalnánk. Ez lehet lényegesen rövidebb és hosszabb is a τ_1/τ_2 aránytól függően.

6. Összefoglalás

6.1. Az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalansága

- 6.1.1. Levezettem egy összefüggést arra, hogy milyen kapcsolat van a sebességi együttható szórásának hőmérsékletfüggése és az Arrhenius-féle paraméterek hőmérsékletfüggetlen kovariancia mátrixa között. Ez az egyenlet egyúttal megadja a sebességi együttható szórása hőmérsékletfüggésének lehetséges alakját.
- 6.1.2. A reakciókinetikai adatbázisokban alapvetően háromféle módon adják meg a sebességi együttható bizonytalanságát. Megmutattam, hogy az égéstudományi reakciókinetikai adatbázisokban használt megadási mód attól függően, hogy hány hőmérsékletértéknél adják meg a k bizonytalanságát, egyes esetekben egyértelmű, de a legtöbb esetben nem tartalmaz elegendő információt az Arrhenius-féle paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének ($evsf$) meghatározására, míg más esetekben önellentmondásra vezet. A légkörkémiában a IUPAC és a JPL adatbázisok különböző módon adják meg a k bizonytalanságát. Az IUPAC adatbázisok megadási módja megfelelő, de rejtetten egységnyi korrelációt tételez fel A és E között. A JPL megadási módja alapján 298 K hőmérséklet alatt és felett jelentősen különböző $evsf$ rekonstruálható az Arrhenius-féle paraméterekre, tehát azokból a bizonytalansági adatokból nem számítható egyértelmű hőmérsékletfüggetlen együttes valószínűségi sűrűségfüggvény.
- 6.1.3. Megmutattam, hogy ha az Arrhenius-féle paraméterek többváltozós normális eloszlásúak, akkor a sebességi együttható sűrűségfüggvénye normális eloszlású minden hőmérsékleten. Ha a sebességi együttható sűrűségfüggvénye csonkolt valamilyen k_{\min} és k_{\max} értékeknél, akkor az Arrhenius-féle paraméterek együttes sűrűségfüggvénye is jó közelítéssel csonkolt többváltozós normális eloszlásnak fog megfelelni.
- 6.1.4. A reakciókinetikai adatbázisokban megadott bizonytalansági információ alapján, a levezetett összefüggéseket felhasználva illesztéssel meghatározható az Arrhenius-féle paraméterek $evsf$ -ének kovariancia mátrixa, ami egyértelműen meghatározza a megfelelő többdimenziós normális eloszlást. Amennyiben a bizonytalansági információ nem határozza meg egyértelműen az $evsf$ -t, akkor a reakciókinetikai adatbázisokban található információval nem ellentmondó $evsf$ -et lehet előállítani. A módszert a következő reakciók példáján mutatom be: $O+N_2O \rightarrow NO+NO$, $N+OH \rightarrow NO+H$, $HO_2+C_3H_5 \rightarrow C_3H_6+O_2$, $O+C_2H_4 \rightarrow \text{termékek}$, és $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$.

6.1.5. Azt ajánljuk, hogy a jövőben a reakciókinetikai adatbázisok a mostani, általában nem egyértelmű bizonytalansági információ helyett közvetlenül az Arrhenius-féle paraméterek korrelációs mátrixát adják meg bizonytalansági információként, amit kétparaméteres Arrhenius-féle egyenletnél 3, háromparaméteres Arrhenius-féle egyenletnél pedig 6 adat megadását jelenti. Az eddigi esetekben, amikor változó hőmérsékletű reakciókinetikai rendszerekben végeztek bizonytalanság analízis, mindig feltételezték, hogy csak az A paraméter bizonytalan, n és E pedig pontosan ismert, ami nem reális feltevés. Az Arrhenius-féle paramétereknek az értekezésben megadott módon meghatározott *evsf*-e alapján a reakciókinetikai rendszereknek sokkal pontosabb bizonytalanságanalízise végezhető el.

6.2. Reakciómechanizmusok redukciója a szimulációs hiba minimalizálásával

6.2.1. Kifejlesztettem a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló konnektivitási módszert (Simulation Error Minimization Connectivity Method, SEM-CM) a felesleges anyagfajták azonosítására. A módszer alkalmazásához meg kell jelölni, hogy mely anyagfajtákat tekintjük fontosnak egy reakciókinetikai rendszerben. Ezek után a normált Jacobi-féle mátrix alkalmazásával azonosítjuk azokat az anyagfajta-csoportokat, amelyek hozzáadása a fontos anyagfajtákhoz egy konzisztens mechanizmus felépítését teszi lehetővé. Szimulációkat végzünk minden kapott mechanizmussal; a mechanizmusokat és a hozzájuk tartozó szimulációs hibát egy adatbázisban rögzítjük. A szimulációs hiba alatt a teljes és a redukált mechanizmus alkalmazásával végzett szimulációk eredményének eltérését értjük. Amennyiben az adatbázisban található legkisebb szimulációs hiba is nagyobb, mint a mechanizmus redukciójának elfogadható hibája, újabb anyagfajta-csoportokat adunk hozzá a legkisebb hibájú mechanizmushoz. Ezzel mechanizmusok olyan sorozatát kapjuk, amelyek mérete egyre nő és hibája egyre csökken. Ilyen módon tetszőleges megkövetelt hibához lehet közel minimális számú anyagfajta tartalmazó mechanizmust találni, amely azonban még tartalmazhat felesleges reakciólépéseket.

6.2.2. Kifejlesztettem a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló PCAF-módszert (Principal Component Analysis of Matrix F with Simulation Error Minimization (SEM-PCAF)). Az előbbi lépésben kapott redukált mechanizmust vizsgáljuk tovább úgy, hogy a PCAF módszert különböző vágási paraméterértékekkel használjuk. A kapott redukált

mechanizmusokat, a hozzájuk tartozó szimulációs hibát, és a szimulációhoz szükséges CPU időket egy adatbázisban rögzítettük. Ezek közül a mechanizmusok közül választjuk ki azt, amelyik szimulációs eredménye jól egyezik a teljes mechanizmusával és ugyanakkor a leggyorsabb a szimulációja.

- 6.2.3. Megvizsgáltam egy 6874 reakciólépést és 345 anyagfajta tartalmazó reakciómechanizmust, amely a metán parciális oxidációját írja le nagy konverzióig. Ennek redukciójával megmutattam, hogy a SEM-CM és SEM-PCAF módszerek együttes alkalmazása nagyon hatékony eljárás. A cél az volt, hogy egy adott, ipari szempontból reális körülménynél a redukált mechanizmus a 12 nagy koncentrációban jelenlévő anyagfajta koncentráció-idő görbáját legfeljebb 5 % hibával adja vissza. A SEM-CM és SEM-PCAF módszerek együttes alkalmazásával kapott reakciómechanizmus 246 reakciólépést és 47 anyagfajta tartalmaz, és az ezzel végzett szimuláció 116-szor gyorsabb, mint az eredeti teljes mechanizmussal végzett szimuláció.
- 6.2.4. Irodalmi közlemények alapján beprogramoztam több olyan módszert, amelyet az utóbbi években javasoltak reakciómechanizmusok redukciójára a felesleges anyagfajták és felesleges reakciók elhagyásával. Ezek a módszerek az Irányított Relációs Gráf (Directed Relation Graph, DRG), a kétlépéses DRG, a DRGASA, a DRGEP és a kiterjesztett DRGEP módszerek voltak. Minden esetben vizsgáltam a teljes és a redukált mechanizmus szimulációs eredményének eltérését az egyes módszerrel kapott redukált mechanizmusok méretének függvényében. Az utóbbit a redukált mechanizmusban levő anyagfajta számával jellemeztem. Megállapítható volt, hogy az általam kifejlesztett új módszer ezeknél a módszereknél sokkal hatékonyabb, mert adott szimulációs hibához minden esetben sokkal kisebb méretű redukált mechanizmust javasolt.

6.3. Reakciókinetikai modellek időskála-analízise

- 6.3.1. Amennyiben a Jacobi-féle mátrixnak nincsenek többszörös sajátértékei, vagy a többszörös sajátérték geometriai multiplicitása egyenlő az algebrai multiplicitásával, akkor a sajátértékek megfelelően jellemzik az időskáákat. Megállapítottam, hogy amennyiben a többszörös sajátérték geometriai multiplicitása kisebb az algebrai multiplicitásánál, akkor ezek a sajátértékek nem adnak teljes információt az időskáákról. Ezt az úgynevezett degenerált esetet a szakirodalom korábban nem tárgyalta.

- 6.3.2. Elsőként alkalmaztam a reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixának Jordan-féle felbontását a kinetikai rendszer időskáláinak meghatározásához. A lineáris közelítésen belül ez az eljárás teljesen általánosan jellemzi az időskálákat. A degenerált esetben a koncentráció perturbációk nem exponenciális függvények összege szerint csengenek le, hanem megjelennek olyan tagok is, amelyek egy exponenciális függvény és egy hatványfüggvény szorzataként írhatók fel. Ennek a függvénynek a paramétereitől függően, a megfelelő időskála sokkal kisebb és sokkal nagyobb is lehet, mint a sajátérték alapján számított időskála.
- 6.3.3. Egy példán megmutattam, hogy ha két reakciólépésnek pontosan azonos a sebességi együtthatója, akkor a megfelelő Jacobi-féle mátrix degenerált lehet. A troposzfériakémia részletes reakciókinetikai modelljeiben sok kémiaiag hasonló anyagfajta szerepel. Ezek analóg kémiai reakcióira a kinetikai adatok hiányában azonos sebességi együtthatókat, úgynevezett generikus sebességi együtthatókat szoktak feltételezni. Hasonló generikus sebességi együtthatókat alkalmaznak szénhidrogének alacsony hőmérsékletű égésének leírásánál. Az ilyen modellek esetén nagy az esélye annak, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-féle mátrixának vannak degenerált sajátértékei, emiatt a fenti közelítés fontos lehet az ilyen modellek időskála-analízisen alapuló redukciójánál.

7. Függelék

7.1. Többváltozós normális eloszlás

Az $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_N)$ valószínűségi változók együttes normális eloszlása:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{N/2} \sqrt{\det \Sigma}} \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})^T \Sigma^{-1} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \right] \quad (7.1)$$

ahol $\bar{\mathbf{x}}$ a várható értékek vektora, Σ a kovariancia mátrix, ami szimmetrikus és pozitív definit:

$$\Sigma = \overline{(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})^T} \quad (7.2)$$

Az i változó sztenderd deviációja, másnéven szórása:

$$\sigma_i = \sqrt{\Sigma_{ii}} = \sqrt{\overline{(x_i - \bar{x}_i)^2}} \quad (7.3)$$

Az i változó varianciája, másnéven szórásnégyzete:

$$\sigma_i^2 = \Sigma_{ii} = \overline{(x_i - \bar{x}_i)^2} \quad (7.4)$$

Az i és j változók kovarianciája

$$c_{ij} = \Sigma_{ij} = \overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)} \quad (7.5)$$

Az i és j változók korrelációja:

$$r_{ij} = \frac{c_{ij}}{\sigma_i \sigma_j} = \frac{\overline{(x_i - \mu_i)(x_j - \mu_j)}}{\sigma_i \sigma_j} \quad (7.6)$$

Egydimenziós nem szinguláris ($\det \Sigma \neq 0$):

$$\Sigma = [\sigma_1^2] \quad (7.7)$$

$$\det \Sigma = \sigma_1^2 \quad (7.8)$$

$$\Sigma^{-1} = [\sigma_1^{-2}] \quad (7.9)$$

$$f_1(x_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_1} \exp \left[-\frac{(x_1 - \mu_1)^2}{2\sigma_1^2} \right] \quad (7.10)$$

Kétdimenziós nem szinguláris ($\det \mathbf{\Sigma} \neq 0$) esetben:

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & r_{12}\sigma_1\sigma_2 \\ r_{12}\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 \end{bmatrix} \quad (7.11)$$

$$\det \mathbf{\Sigma} = \sigma_1^2 \sigma_2^2 (1 - r_{12}^2) \quad (7.12)$$

$$\mathbf{\Sigma}^{-1} = \frac{1}{1 - r_{12}^2} \begin{bmatrix} \sigma_1^{-2} & -r_{12}\sigma_1^{-1}\sigma_2^{-1} \\ -r_{12}\sigma_1^{-1}\sigma_2^{-1} & \sigma_2^{-2} \end{bmatrix} \quad (7.13)$$

$$g_2(x_1, x_2) = \frac{\exp \left[-\frac{1}{2(1-r_{12}^2)} \left(\frac{(x_1 - \bar{x}_1)^2}{\sigma_1^2} + \frac{(x_2 - \bar{x}_2)^2}{\sigma_2^2} - \frac{2r_{12}(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)}{\sigma_1\sigma_2} \right) \right]}{2\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{1-r_{12}^2}} \quad (7.14)$$

Háromdimenziós nem szinguláris ($\det \mathbf{\Sigma} \neq 0$) esetben:

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & r_{12}\sigma_1\sigma_2 & r_{13}\sigma_1\sigma_3 \\ r_{12}\sigma_1\sigma_2 & \sigma_2^2 & r_{23}\sigma_2\sigma_3 \\ r_{13}\sigma_1\sigma_3 & r_{23}\sigma_2\sigma_3 & \sigma_3^2 \end{bmatrix} \quad (7.15)$$

$$\det \mathbf{\Sigma} = \sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 (1 - r_{12}^2 - r_{13}^2 - r_{23}^2 + 2r_{12}r_{13}r_{23}) \quad (7.16)$$

$$\mathbf{\Sigma}^{-1} = \frac{1}{\det \mathbf{\Sigma}} \begin{bmatrix} \sigma_2^2 \sigma_3^2 (1 - r_{23}^2) & -\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^2 (r_{12} - r_{13}r_{23}) & -\sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3 (r_{23} - r_{12}r_{13}) \\ -\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^2 (r_{12} - r_{13}r_{23}) & \sigma_1^2 \sigma_3^2 (1 - r_{13}^2) & -\sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3 (r_{13} - r_{12}r_{23}) \\ -\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^2 (r_{13} - r_{12}r_{23}) & -\sigma_1^2 \sigma_2 \sigma_3 (r_{23} - r_{12}r_{13}) & \sigma_1^2 \sigma_2^2 (1 - r_{12}^2) \end{bmatrix} \quad (7.17)$$

$$g_3(x_1, x_2, x_3) = \frac{\exp \left[-\frac{(1 - r_{23}^2)(x_1 - \bar{x}_1)^2}{\sigma_1^2} + \dots - \frac{2(r_{12} - r_{13}r_{23})(x_1 - \bar{x}_1)(x_2 - \bar{x}_2)}{\sigma_1\sigma_2} - \dots \right]}{(2\pi)^{3/2} \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sqrt{1 - r_{12}^2 - r_{13}^2 - r_{23}^2 + 2r_{12}r_{13}r_{23}}} \quad (7.18)$$

Karakterisztikus függvénye:

$$\phi(\mathbf{u}; \bar{\mathbf{x}}, \mathbf{\Sigma}) = \exp \left[i \bar{\mathbf{x}}^T \mathbf{u} - \frac{1}{2} \mathbf{u}^T \mathbf{\Sigma} \mathbf{u} \right] \quad (7.19)$$

8. Irodalomjegyzék

- [1] A.S. Tomlin, T. Turányi, M.J. Pilling, Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms, in: 'Low temperature combustion and autoignition', eds. M.J. Pilling, G. Hancock, Amsterdam, Elsevier, 1997, pp. 293-437
- [2] Saltelli A., Scott E. M., Chen K. (eds.), Sensitivity analysis, Wiley, Chichester, 2000
- [3] K. Héberger, S. Kemény, T. Vidóczy, *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 171-181 (1987).
- [4] H. N. Najm, B. J. Debusschere, Y. M. Marzouk, S. Widmer, O. P. Le Maître, *Int. J. mer. Meth. Engng* (2009), DOI: 10.1002/nme.2551
- [5] GRI-Mech 3.0, Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, Zhiwei Qin http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [6] Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1992, 21, 411.
- [7] Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G. D.; Just, T.; Kerr, J. A.; Murrels, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *Combust. Flame* 1994, 98, 59.
- [8] Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34, 757-1397(2005).
- [9] S. P. Sander, R. R. Friedl, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, M. J. Molina, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, B. J. Finlayson-Pitts, P. H. Wine, R. E. Huie, V. L. Orkin
JPL Publication 06-2, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, 2006
- [10] Kinetic and photochemical data evaluated by the IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation: <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
- [11] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461-1738(2004).
- [12] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., and IUPAC Subcommittee, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625-4055 (2006).
- [13] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., Troe, J., *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 981-1191(2007).
- [14] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, T. J. Wallington, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4141-4496(2008).
- [15] J. Warnatz, in *Combustion Chemistry*, ed. W. C. Gardiner, Springer, New York, 1984, p. 197.
- [16] A. A. Konnov, *Combust. Flame*, 152, 507-528 (2008)
- [17] D.L. Baulch, personal communication, 1995
- [18] M. J. Brown, D. B. Smith, S. C. Taylor, *Combust. Flame*, 117, 652(1999).
- [19] T. Turányi, L. Zalotai, S. Dóbbé, T. Bérces, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 4, 2568-2578(2002)
- [20] I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi, *Proc. Combust. Inst.*, 30, 1273-1281(2004)
- [21] J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi, M. Ratto, S. Tarantola, A. Saltelli
J.Phys.Chem. A, 109, 9795-9807(2005)
- [22] I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi, *Int.J.Chem.Kinet.*, 40, 754-768 (2008)

- [23] J. Zádor, V. Wagner, K. Wirtz, M. J. Pilling, *Atmos. Environ.*, 39, 2805-2817(2005)
- [24] J. Zádor, T. Turányi, K. Wirtz, M. J. Pilling, *J. Atmos. Chem.*, 55, 147-166(2006)
- [25] GRI-Mech 2.11, C.T. Bowman, R.K. Hanson, D.F. Davidson, W.C. Gardiner, Jr., V. Lissianski, G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, M. Goldenberg,
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [26] D. A. Sheen, X. You, H. Wang, T. Lovas, *Proc. Combust. Inst.*, 32, 535-542(2009)
- [27] Sensitivity Analysis of Uncertainty in Model Prediction
Russi, T.; Packard, A.; Feeley, R.; Frenklach, M., *J. Phys. Chem. A.*; 2008; 112(12); 2579-2588.
- [28] U. Maas, S. Pope, *Combust. Flame* 88 (1992) 239-264.
- [29] T. Turányi, A.S. Tomlin, M.J. Pilling, *J. Phys. Chem.*, 97(1993)163-172.
- [30] S. Lam, D. Goussis, *Int. J. Chem. Kinet.*, 26 (1994) 461-486.
- [31] H. Huang, M. Fairweather, J.F. Griffiths; A.S. Tomlin.; R.B. Brad, *Proc. Combust. Inst.*, 30 (2005) 1309-1316.
- [32] M.S. Okino, M.L. Mavrouniotis, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 391-408.
- [33] C.K. Law, *Proc. Combust. Inst.*, 31 (2007) 1-29.
- [34] M. Frenklach, K. Kailasanath, E. S. Oran, *Progress in Astronautics and Aeronautics* 105(2), 365-376 (1986).
- [35] H. Wang, M. Frenklach, *Combust. Flame* 87, 365-370 (1991).
- [36] T. Turányi, *New J. Chem.* 14 (1990) 795-803.
- [37] Petzold L, Zhu WJ
AICHE JOURNAL Volume: 45 Issue: 4 Pages: 869-886 Published: APR 1999
- [38] H. Soyhan, F. Mauss, C. Sorousbay, *Combust. Sci. Tech.* 174 (2002) 73-91.
- [39] J. Luche, M. Reuillon, J.-C. Boettner, M. Cathonnet, *Combust. Sci. Tech.* 176 (2004) 1935-1963.
- [40] M. Valorani, F. Creta, D. Goussis, J. Lee, H. Najm, *Combust. Flame* 146 (2006) 29-51.
- [41] T. Lu, C. K. Law, *Proc. Comb. Inst.*, 30 (2005) 1333-1341
- [42] T. Lu, C. Law, *Combust. Flame* 144 (2006) 24-36.
- [43] T. Lu, C. Law, *Combust. Flame* 146 (2006) 472-483.
- [44] X. L. Zheng, T. F. Lu, C. K. Law *Proc. Combust. Inst.* 31 (2007) 367-375.
- [45] T. Lu, C. Law, *Combust. Flame* 154 (2008) 153-163.
- [46] P. Pepiot, H. Pitsch, 4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA, 2005
- [47] P. Pepiot-Desjardins, Pitsch, H., *Combust. Flame*, 154 (2008) 67-81.
- [48] A.S. Tomlin, M.J. Pilling, T. Turányi, J.H. Merkin, J. Brindley, *Combust. Flame*, 91 (1992) 107-130.
- [49] I. Gy. Zsély, T. Turányi, *PCCP* 5 (2003) 3622-3631.
- [50] T. Turányi, *Comp. Chem.*, 14 (1990) 253-254.
- [51] <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>
- [52] A.S. Tomlin, T. Turányi, M.J. Pilling: *Low-temperature combustion and autoignition*, pp. 293-437, Elsevier, Amsterdam 1997.
- [53] T. Turányi, A.S. Tomlin, M.J. Pilling: *J. Phys. Chem.*, **97**, 163 (1993).
- [54] S.H. Lam, D.A. Goussis: *Proc. Combust. Inst.*, **22**, 931 (1988).
- [55] U. Maas, S.B. Pope: *Combust. Flame*, **88**, 239 (1992).
- [56] T. Lu, Y. Ju, C.K. Law: *Combust. Flame*, **126**, 1445 (2001).
- [57] K.M. Walters, A.M. Dean, H. Zhu, R.J. Kee, *Journal of Power Sources* 123 (2003) 182-189.
- [58] Ch. Y. Sheng, A. M. Dean, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 3772-3783.
- [59] G. Gupta, E. S. Hecht, H. Zhu, A. M. Dean, R. J. Kee, *Journal of Power Sources* 156

- (2006) 434-447.
- [60] Abdulla, T.J., Cash, J.R., Diamantakis, M.T., Computers and Mathematics with Applications, 42 (2001) 121-129.
- [61] A.S. Tomlin, L. Whitehouse, R. Lowe, M.J. Pilling: *Farad. Discuss.*, **120**, 125 (2001).
- [62] V. Prasolov: Problems and Theorems in Linear Algebra, *Amer. Math. Soc.*, 1994
- [63] S.M. Saunders, M.E. Jenkin, R.G. Derwent, M.J. Pilling: *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 161 (2003)
- [64] M.E. Jenkin, S.M. Saunders, V. Wagner, M.J. Pilling: *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 181 (2003)
- [65] L.E. Whitehouse, A.S. Tomlin, M.J. Pilling, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 2057 (2004)

KIVONAT

Részletes reakciómechanizmusokat tartalmazó számítógépes modelleket egyre gyakrabban alkalmaznak a tudomány és technológia számos területén. Egy szimuláció eredménye akkor igazán hasznos, ha magában foglalja a számított adatok bizonytalanságát is. Az ilyen modellek gyakorlati alkalmazhatóságához fontos, ha az eredeti modell átalakítható olyan redukált modellé, amely sokkal gyorsabban, de csaknem azonos szimulációs eredményeket ad minden fontos anyagfajta koncentrációjára. Az értekezés a reakciókinetikai modellek bizonytalanság-analízise és redukciója területén számol be új eredményekről.

A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggését a $k = AT^n \exp(-E/RT)$ kiterjesztett Arrhenius-féle egyenlettel, illetve ennek speciális változataival, az eredeti $k = A \exp(-E/RT)$ Arrhenius-féle egyenlettel, vagy ritkábban a $k = AT^n$ alakú egyenlettel szokás leírni. A reakciókinetikai adatbázisok több ezer reakcióra tartalmazzák az ajánlott Arrhenius-féle paramétereket, valamint a sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggését, de általában nem tartalmaznak információt az Arrhenius-féle paraméterek bizonytalanságáról. Az értekezésben leírt módszerrel a reakciókinetikai adatbázisokban megadott bizonytalansági információ alapján, illesztéssel meghatározható az Arrhenius-féle paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének kovariancia mátrixa, ami egyértelműen meghatározza a megfelelő többdimenziós normális eloszlást. A módszert a következő reakciók példáján mutatjuk be: $O+N_2O \rightarrow NO+NO$, $N+OH \rightarrow NO+H$, $HO_2+C_3H_5 \rightarrow C_3H_6+O_2$, $O+C_2H_4 \rightarrow$ termékek, és $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$.

Kifejlesztettük a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló konnektivitási módszert (SEM-CM) a felesleges anyagfajták azonosítására. A módszer alkalmazásához meg kell jelölni, hogy mely anyagfajtákat tekintjük fontosnak egy reakciókinetikai rendszerben. Ezek után a normált Jacobi-féle mátrix alkalmazásával azonosítjuk azokat az anyagfajta-csoportokat, amelyek hozzáadása a fontos anyagfajtákhoz egy konzisztens mechanizmus felépítését teszi lehetővé. A módszerrel mechanizmusok olyan sorozatát kapjuk, amelyek mérete egyre nő és hibája egyre csökken. Ilyen módon tetszőleges megkövetelt hibához lehet közel minimális számú anyagfajtát tartalmazó mechanizmust találni, amely azonban még tartalmazhat felesleges reakciólépéseket. Kifejlesztettük a szimulációs hiba minimalizálásán alapuló PCAF-módszert is (SEM-PCAF). Ekkor az előbbi lépésben kapott redukált mechanizmust vizsgáljuk tovább úgy, hogy a PCAF módszert különböző vágási paraméterértékekkel használjuk. A kapott redukált mechanizmusokat, a hozzájuk tartozó szimulációs hibát, és a szimulációhoz szükséges CPU időket egy adatbázisban rögzítettük. Ezek közül a mechanizmusok közül választjuk ki azt, amelyik szimulációs eredménye jól egyezik a teljes mechanizmusával és ugyanakkor a leggyorsabb a szimulációja. Megvizsgáltam egy 6874 reakciólépést és 345 anyagfajtát tartalmazó reakciómechanizmust, amely a metán parciális oxidációját írja le nagy konverzióig. A cél az volt, hogy egy adott, ipari szempontból reális körülménynél a redukált mechanizmus a 12 nagy koncentrációban jelenlévő anyagfajta koncentráció-idő görbéjét legfeljebb 5 % hibával adja vissza. A SEM-CM és SEM-PCAF módszerek együttes alkalmazásával kapott reakciómechanizmus 246 reakciólépést és 47 anyagfajtát tartalmaz, és az ezzel végzett szimuláció 116-szor gyorsabb, mint az eredeti teljes mechanizmussal végzett szimuláció.

A reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixának Jordan-féle felbontását alkalmaztuk a kinetikai rendszer időskáláinak meghatározásához. A lineáris közelítésen belül ez az eljárás teljesen általánosan jellemzi az időskálákat. A degenerált esetben a koncentrációperturbációk nem exponenciális függvények összege szerint csengenek le, hanem megjelennek olyan tagok is, amelyek egy exponenciális függvény és egy hatványfüggvény szorzataként felírhatók fel. Ennek a függvénynek a paramétereitől függően, a megfelelő időskála sokkal kisebb és sokkal nagyobb is lehet, mint a sajátérték alapján számított időskála.

ABSTRACT

Models that include detailed chemical kinetic mechanisms are increasingly used in various areas of science and technology. The results of computer simulations are useful, if not only the calculated values are given but also their uncertainty. Also, it is important for the practical applicability to convert the original model to a reduced one, which provides almost the same simulation results for the important species, but much faster. This thesis reports advancements in the areas of uncertainty analysis and reduction of chemical kinetic models.

Temperature-dependence of the rate coefficients can be described by the extended Arrhenius equation $k = AT^n \exp(-E/RT)$, or using its reduced forms, the original Arrhenius equation $k = A \exp(-E/RT)$ or equation $k = AT^n$. Chemical kinetics databases contain the recommended Arrhenius parameters and information on the temperature-dependent uncertainty of the rate coefficient for several thousand reactions, but usually do not provide information on the uncertainty of the Arrhenius parameters. The uncertainty information on the rate coefficients, based on the method presented in the thesis, can be used for the determination of the matrix of covariance of the joint probability density function of the Arrhenius parameters that defines the corresponding multivariate normal distribution. The method was demonstrated on the evaluated kinetic data for reactions $\text{O} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$, $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$, $\text{HO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$, $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{products}$, and $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$.

The Simulation Error Minimization Connectivity Method (SEM-CM) was developed for the identification of redundant species in a reaction mechanism. As a first step, the species that are considered as important should be selected. Based on the analysis of the normalized Jacobian, species groups are identified that can form a consistent mechanism when added to the group of important species. Using this method, a series of reaction mechanisms can be obtained, with increasing size and decreasing simulation error. For any predefined threshold a reduced mechanism can be identified that contains almost optimally minimum number of species; however, this mechanism may still contain redundant reactions. The method of "Principal Component Analysis of Matrix F with Simulation Error Minimization" (SEM-PCAF) was elaborated for the identification of redundant reactions in a mechanism. Starting from the mechanism obtained in the previous step, the PCAF method was applied with systematically varied thresholds. The obtained reaction mechanisms, the corresponding simulation errors, and the CPU time needed for the simulations were recorded in a database. Using this database, a mechanism can be selected that produces almost identical simulation results compared to those of the full mechanism, while requiring much less CPU time for the simulations. A large reaction mechanism consisting of 6874 reaction steps of 345 species, describing the partial oxidation of methane to high conversion, was investigated. The aim was the reproduction of the concentration–time profiles of the 12 large concentration species at conditions of industrial relevance with 5% maximum error. The joint application of methods SEM-CM and SEM-PCAF resulted in a reduced mechanism having 246 reaction steps of 47 species. The simulation using this reduced mechanism is 116 times faster than using the original full mechanism.

The Jordan decomposition of the Jacobian of the kinetic system of differential equations was applied for the determination of the time scales of the chemical kinetic system. Within a linear approximation, it characterizes properly the time scales in all cases. In the degenerate case, the decay of concentration perturbation does not follow an exponential function, but a function which is a product of an exponential and a power function term. According to the parameters of this function, the corresponding time scale can be shorter or longer than those of defined by the corresponding eigenvalue.